METALLZENTRIERTE C-C-VERKNÜPFUNG DURCH REDUKTIVE DIMERISIERUNG VON THIOAROYL-GRUPPEN

SYNTHESE, ABFANGREAKTIONEN UND KRISTALLSTRUKTUREN VON DITHIOLEN-KOMPLEXEN

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der
FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND PHARMAZIE
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
INGOBERT P. BUTZ
aus Ravensburg

1983

METALLZENTRIERTE C-C-VERKNÜPFUNG DURCH REDUKTIVE DIMERISIERUNG VON THIOAROYL-GRUPPEN

SYNTHESE, ABFANGREAKTIONEN UND KRISTALLSTRUKTUREN VON DITHIOLEN-KOMPLEXEN

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der
FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND PHARMAZIE
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
INGOBERT P. BUTZ
aus Ravensburg

1983

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung	4. Juli 1983
Dekan	Prof. Dr. J. Strähle
1. Berichterstatter	Prof. Dr. E. Lindner
2. Berichterstatter	Prof. Dr. J. Strähle

Für meine Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547601_0011

Die vorliegende Arbeit
wurde am Institut für Anorganische Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen
unter Leitung von
Prof. Dr. E. Lindner
ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. E. Lindner
danke ich aufrichtig
für die großzügige Förderung und sein stetes Interesse
an dieser Arbeit.

Den Angestellten des Instituts für Anorganische Chemie, Frl. A. Kretlow, Herrn G. Farag, Herrn W. Schober und Herrn H. Wurmstich danke ich für spektroskopische und analytische Messungen.

Herrn P. Wegner sei für die Durchführung der Hochdruck-Versuche, sowie für tatkräftige Unterstützung gedankt.

Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen danke ich Herrn Dr. W. Hiller, Herrn R. Fawzi und Herrn Dr. S. Hoehne recht herzlich.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

EINLEITUNG 1

ALLGEMEINER TEIL 4

1. Untersuchungen über den Mechanismus im System Thioaroylchlorid/Pentacarbonylmanganat 4

2. Darstellung und Eigenschaften der cis-Dithiolen-Komplexe $R^1_2[\eta^2\text{-}C(\mu_2\text{-}S)=C(\mu_2\text{-}S)]Mn_2(CO)_6$ 6

2.1. Diskussion der IR- und Massenspektren 6

2.2. Kristallstruktur von $R^1_2[\eta^2\text{-}C(\mu_2\text{-}S)=C(\mu_2\text{-}S)]Mn_2(CO)_6$ ($R^1 = C_6H_5$) 11

3. Darstellung und Eigenschaften der E-Dithiolen-verbindungen $E\text{-}[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1=CR^1)$ 16

3.1. Diskussion der IR-, Raman- und $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren 16

4. Darstellung und Eigenschaften der E-Bis(thiamanganacyclobuten)diarylethene $E\text{-}[\overline{CR^2CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu\text{-}CR^1=CR^1)$ 22

4.1. Diskussion der IR- und $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren 23

4.2. Vergleichende Gegenüberstellung der Kristallstrukturen von $E\text{-}[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1=CR^1)$ und $E\text{-}[\overline{CR^2CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu\text{-}CR^1=CR^1)$ ($R^1 = C_6H_4F\text{-}4$, $R^2 = CO_2C_6H_{11}$) 31

EXPERIMENTELLER TEIL 37
1. Allgemeine Vorbemerkungen 37
1.1. Arbeitsmethodik 37
1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen 37
1.3. Bemerkungen zu den Analysen 38
1.4. Bemerkungen zu den Messungen 38
2. Allgemeine Vorschrift für die Synthese der cis-Dithiolenverbindungen $R^1_2[\eta^2\text{-}C(\mu_2\text{-}S)=C(\mu_2\text{-}S)]Mn_2(CO)_6$ ($R^1 = C_6H_4X\text{-}4$; X = H, F, Cl, CH_3) 39
2.1. Hexacarbonyldiphenyl[η^2-di(μ_2-thiol)en]dimangan(Mn-Mn) 39
2.2. Hexacarbonyldi-4-fluorphenyl[η^2-di(μ_2-thiol)en]-dimangan(Mn-Mn) 39
2.3. Hexacarbonyldi-4-chlorphenyl[η^2-di(μ_2-thiol)en]-dimangan(Mn-Mn) 40
2.4. Hexacarbonyldi-4-tolyl[η^2-di(μ_2-thiol)en]dimangan(Mn-Mn) 40
3. Allgemeine Vorschrift für die Synthese der E-Dithiolenverbindungen E-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1=CR^1)$ ($R^1 = C_6H_4X\text{-}4$; X = H, F, Cl) 40
3.1. E-Diphenyldithiolen-S,S'-bis(pentacarbonylmangan 41
3.2. E-Di-4-fluorphenyldithiolen-S,S'-bis(pentacarcarbonylmangan) 41
3.3. E-Di-4-chlorphenyldithiolen-S,S'-bis(pentacarbonylmangan) 41

4. Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Bis(thiamanganacyclobutenyl)diphenylethene E-[$\overbrace{CR^2CR^2(OC)_4MnS}$]$_2$($\mu$-$CR^1$=$CR^1$) ($R^1$ = C_6H_4X-4; X = H, F, Cl; R^2 = $CO_2C_6H_{11}$, $CO_2C_4H_9$-n, $CO_2CH(CH_3)_2$, $CO_2C_2H_5$, CO_2CH_3) 42

4.1. E-Bis[2,2,2,2-tetracarbonyl-3,4-bis(cyclohexoxycarbonyl)-1λ^3-thia-2-manganacyclobuten-1-yl]diphenylethen 42

4.2. E-Bis[2,2,2,2-tetracarbonyl-3,4-bis(cyclohexoxycarbonyl)-1λ^3-thia-2-manganacyclobuten-1-yl]di-4-fluorphenylethen 42

4.3. E-Bis[2,2,2,2-tetracarbonyl-3,4-bis(cyclohexoxycarbonyl)-1λ^3-thia-2-manganacyclobuten-1-yl]di-4-chlorphenylethen 43

4.4. E-Bis[2,2,2,2-tetracarbonyl-3,4-bis(n-butoxycarbonyl)-1λ^3-thia-2-manganacyclobuten-1-yl]diphenylethen 43

4.5. E-Bis[2,2,2,2-tetracarbonyl-3,4-bis(n-butoxycarbonyl)-1λ^3-thiamanganacyclobuten-1-yl]di-4-fluorphenylethen 43

4.6. E-Bis[2,2,2,2-tetracarbonyl-3,4-bis(isopropoxycarbonyl)-1λ^3-thia-2-manganacyclobuten-1-yl]diphenylethen 44

4.7. E-Bis[2,2,2,2-tetracarbonyl-3,4-bis(isopropoxycarbonyl)-1λ^3-thia-2-manganacyclobuten-1-yl]di-4-fluorphenylethen 44

4.8. E-Bis[2,2,2,2-tetracarbonyl-3,4-bis(ethoxycarbonyl)-1λ^3-thia-2-manganacyclobuten-1-yl]di-4-fluorphenylethen 44

4.9. E-Bis[2,2,2,2-tetracarbonyl-3,4-bis(methoxycarbonyl)-1λ^3-thiamanganacyclobuten-1-yl]di-4-fluorphenylethen 45

5. Kristallstrukturen von
$R^1_2[\eta^2\text{-}C(\mu_2\text{-}S)=C(\mu_2\text{-}S)]Mn_2(CO)_6$,
E-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1=CR^1)$,
E-$[CR^2CR^2(OC)_4MnS]_2(\mu\text{-}CR^1=CR^1)$ (R^1 = C_6H_5 bzw. C_6H_4F-4; R^2 = $CO_2C_6H_{11}$) 45

LITERATURVERZEICHNIS 52

ZUSAMMENFASSUNG 59

E I N L E I T U N G

Der durch spezielle Nickelkatalysatoren gesteuerten Cyclooligomerisierung von Alkinen kommt bei übergangsmetallkatalysierten organischen Synthesen eine besondere Bedeutung zu. Während sich frühere Arbeiten[1] im wesentlichen mit der Cyclotetramerisierung und -trimerisierung von Acetylenen befaßten, wird das Augenmerk in neuerer Zeit auf den Zugang zu heterocyclischen Systemen gerichtet. Die Übertragung der Cyclotrimerisierung auf die Synthese von Heterocyclen gelang bisher nur bei der kobaltkatalysierten Cyclocotrimerisierung von Alkinen und Nitrilen zu hochsubstituierten Pyridinen[2,3]. Eine prinzipielle Erweiterung von Heterocyclensynthesen ergibt sich dadurch, daß sich die P=S-Gruppe in vielen Reaktionen wie ein Olefin[4-7] oder Alkin[8-10] verhält. Dies ist in erster Linie auf die ähnlichen Kovalenzradien und vergleichbaren Elektronegativitätswerte[11] von Phosphor und Schwefel zurückzuführen, welche für das C=C- bzw. C≡C-analoge Verhalten verantwortlich sind. Die Einführung dieser Gruppe gelingt mit Hilfe der sechsgliedrigen anorganischen Heterocyclen $[L_nM\text{-}S\text{=}PR_2]_2$[10,12-14], welche in Lösung mit den hochreaktiven, in Analogie zu anderen Arbeiten[15,16] auch als η^2-R_2P=S-Komplexe zu formulierenden Dreiringsystemen $L_n\overline{M\text{-}S\text{=}PR_2}$ in einem dissoziativen Gleichgewicht stehen. Verursacht wird die Dissoziation durch die schwachen M-S- bzw. M-P-Bindungen[10,12]. Tatsächlich gelang es, die instabilen dreigliedrigen Ringe unter Bildung von Thiaphosphametallacyclopentadienen[8] mit

elektrophilen Alkinen abzufangen. Diese Heterometallacyclopentadiene erweisen sich gegenüber derartigen Alkinen als kinetisch labil und setzen sich mit diesen in einer heteroanalogen Cyclotrimerisierung zu bicyclischen Verbindungen mit λ^3-Thia-λ^5-phosphanorbornadien-Grundgerüst[9] um.

Eine weitere Spezies, die mit der P=S-Gruppe prinzipiell eine gewisse Ähnlichkeit aufweisen sollte, stellt der C=S-Rest dar, zumal auch hier die Elektronegativitätswerte (von Kohlenstoff und Schwefel) sehr ähnlich sind. Allerdings unterscheiden sich ihre Kovalenzradien erheblich. Dies ist auch der eigentliche Grund, weshalb das C=S-System keiner heteroanalogen Cyclotrimerisierung unterliegt. Bevorzugt wird vielmehr, wie in der vorliegenden Arbeit näher ausgeführt, eine metallinduzierte C-C-Verknüpfung durch reduktive Dimerisierung von Thioaroyl-Gruppen. Sie spielt beim Aufbau wichtiger organischer Zwischen- und Endprodukte eine wesentliche Rolle[17-26]. In diesem Zusammenhang stehen vor allem Modellreaktionen über die Knüpfung von C-C-Bindungen im Vordergrund des Interesses[27-33]. So wird beispielsweise die Carbonylierung metallgebundener Carbene zu entsprechenden Ketenkomplexen im Zusammenhang mit der FISCHER-TROPSCH-Synthese[34,35] diskutiert. Übergangsmetallinduzierte C-C-Verknüpfungen treten außerdem bei der Alken-[36] und Alkinmetathese[37], Olefindimerisierung[38], [2 + 2]-Cycloaddition[39] oder der Cyclotrimerisierung von Alkinen[40] auf. Kupplungsreaktionen gleichartiger Liganden[41,42] sind in neuerer Zeit von BERCAW et al.[43] bei der reduktiven, zu einem bicyclischen Dicarben-System führenden Dimerisierung metallgebundener Carbonylliganden

entdeckt und von HOFFMANN et al.[44] theoretisch untermauert worden. Über die Bildung eines Dicarben-Komplexes durch reduktive Carbin-Carbin-Kupplung berichtet auch die Arbeitsgruppe von FISCHER[45]. Trotz eingehender Untersuchungen auf dem Gebiet CS_2-koordinierter Übergangsmetall-Komplexe[46], welche als Modellsubstanzen für die komplexchemische Fixierung und Aktivierung von CO_2[47,48] sowie als Ausgangsmaterial für den Zugang von Metallacyclen dienen[49], gelang erst vor kurzem die Erzeugung von Tetrathiooxalat durch eisen-[50] oder nickelinduzierte[51] reduktive Dimerisierung von Kohlenstoffdisulfid.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich nicht nur mit einer modellhaften metallunterstützten C-C-Verknüpfung, sondern auch mit Untersuchungen über den Mechanismus der Reaktion im System Thioaroylchlorid/Pentacarbonylmanganat.

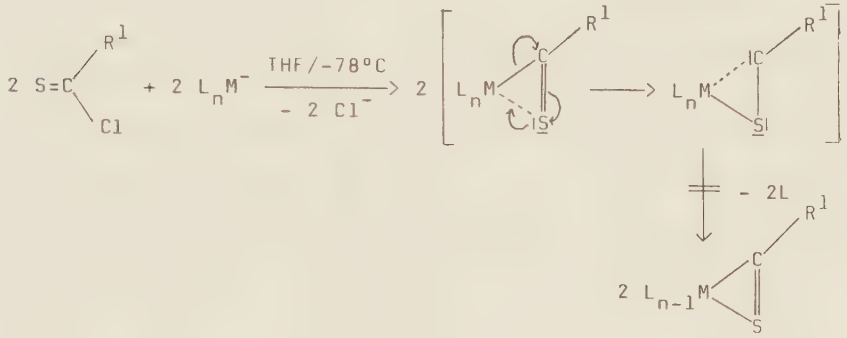
A L L G E M E I N E R T E I L

1. Untersuchungen über den Mechanismus im System Thioaroylchlorid/Pentacarbonylmanganat

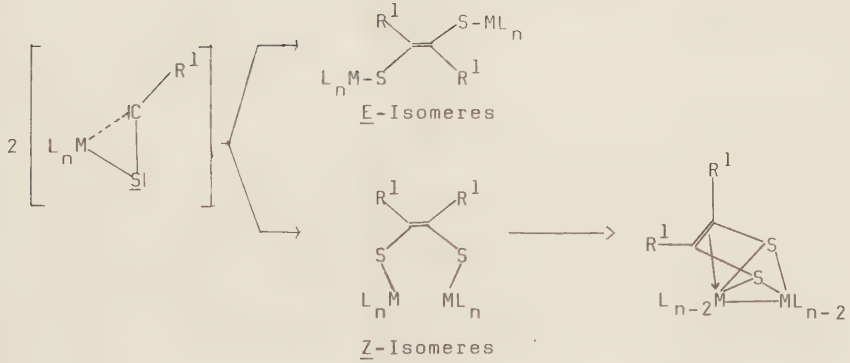
Setzt man die Thioaroylchloride $S{=}C(R^1)Cl$ (R^1 = C_6H_5, C_6H_4F-4, C_6H_4Cl-4, $C_6H_4CH_3$-4) bei -78°C mit $Na[Mn(CO)_5]$ in THF um, so entstehen unter NaCl-Eliminierung gemäß Gl.(1) die cis- und E-Dithiolen-Komplexe $R^1_2[\eta^2\text{-}C(\mu_2\text{-}S){=}C(\mu_2\text{-}S)]Mn_2(CO)_6$ bzw. E-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$[52,53]. In einem ersten Reaktionsschritt dürfte die starke Lewis Base $[Mn(CO)_5]^-$ unter Abspaltung von Cl^- nucleophil am Thioaroyl-C-Atom angreifen. Im Gegensatz zu anderen Arbeiten[54-63] läßt sich hier ein thiophiler Angriff der Base ausschließen, da nach neueren ^{13}C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Beitrag der Sulfoniumionen-ähnlichen Grenzform $C_6H_5C{\equiv}\overset{\oplus}{S}$ im Thiobenzoylkation[64] vernachlässigt werden kann. Die sich anschließende reduktive Umlagerung führt intermediär zu Carbenoiden, welche mit sich selbst zu den im Grundgerüst bekannten, in Gl.(1) angegebenen cis-[65] bzw. zu neuartigen E-Dithiolen-Komplexen reagieren. Der Mechanismus erinnert an die Dimerisierung des Zirconiumoxycarbens $(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2Zr(H)(\mu_2\text{-}CHO)$ zu trans-$[(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2ZrH]_2(\mu\text{-}OCH{=}CHO)$[66].

Das gleichzeitige Auftreten der E-isomeren Spezies deutet darauf hin, daß bei der Bildung der cis-Dithiolen-Komplexe primär die Z-Form entsteht. Die Z-Isomeren stabilisieren sich aufgrund der stereochemisch günstigen Anordnung der Metall-

atome durch Koordination der freien Elektronenpaare des Schwefels unter CO-Austritt zu den cis-Dithiolenverbindungen $R^1_2[\eta^2\text{-}C(\mu_2\text{-}S)=C(\mu_2\text{-}S)]Mn_2(CO)_6$.



(1)

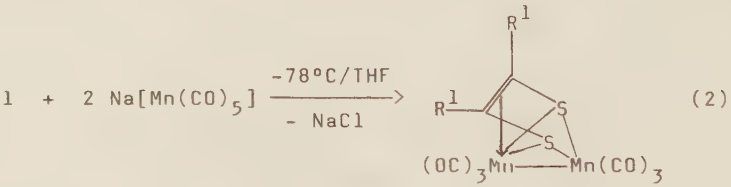


$L_nM = (CO)_5Mn$; $R^1 = C_6H_5$, $C_6H_4F\text{-}4$, C_6H_4Cl, $C_6H_4CH_3\text{-}4$

CO-Substitution der Thioacylform unter Bildung der den P=S-Systemen[8] analogen, dreigliedrigen Heterometallacyclopropene mit der Elementfolge $(OC)_4Mn\text{-}C(R)=S$ wird nicht beobachtet.

2. Darstellung und Eigenschaften der cis-Dithiolen-Komplexe $R^1_2[\eta^2\text{-}C(\mu_2\text{-}S)\text{=}C(\mu_2\text{-}S)]Mn_2(CO)_6$

Die hinsichtlich ihrer optischen, magnetischen und elektrischen Eigenschaften[67-71] seit langer Zeit untersuchten Dithiolenverbindungen sind auf verschiedenen Wegen[72-76] präparativ zugänglich. Neuartig ist die Synthese der cis-Dithiolen-Komplexe $R^1_2[\eta^2\text{-}C(\mu_2\text{-}S)\text{=}C(\mu_2\text{-}S)]Mn_2(CO)_6$ (R^1 = C_6H_5, C_6H_4F-4, C_6H_4Cl-4, $C_6H_4CH_3$-4) durch Einwirkung der Thioaroylchloride $S\text{=}C(R^1)Cl$ auf Natriumpentacarbonylmanganat bei -78°C.



(2)

R^1 = C_6H_5, C_6H_4F-4, C_6H_4Cl-4, $C_6H_4CH_3$-4

Die tiefroten, kristallinen, in gesättigten Kohlenwasserstoffen leicht löslichen Dithiolen-Komplexe verhalten sich gegen Wärme und Luftsauerstoff relativ resistent.

2.1. Diskussion der IR- und Massenspektren

Im 5µ-Bereich der IR-Spektren von $R^1_2[\eta^2\text{-}C(\mu_2\text{-}S)\text{=}C(\mu_2\text{-}S)]Mn_2(CO)_6$ findet man in Lösung fünf auf den zweikernigen Aufbau und die unterschiedliche Geometrie der Manganatome hinweisende CO-Absorptionen (vgl. Tab. 1 und Abb. 1). Als C=C-Schwingung läßt

sich in den IR-Spektren der cis-Dithiolen-Komplexe je eine Absorption um 1400 cm^{-1} zuordnen (vgl. Abb. 2), die wegen der zusätzlichen η^2-Bindung zum Mangan deutlich langwellig verschoben ist.

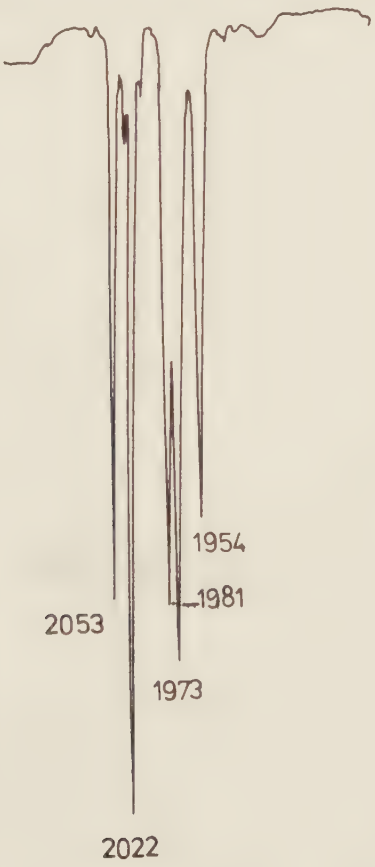


Abb. 1. C≡O-Valenzschwingungen (cm^{-1}) im IR-Spektrum von $R^1_2[\eta^2\text{-}C(\mu_2\text{-}S)\text{=}C(\mu_2\text{-}S)]Mn_2(CO)_6$ (R^1 = C_6H_5) (in n-Hexan)

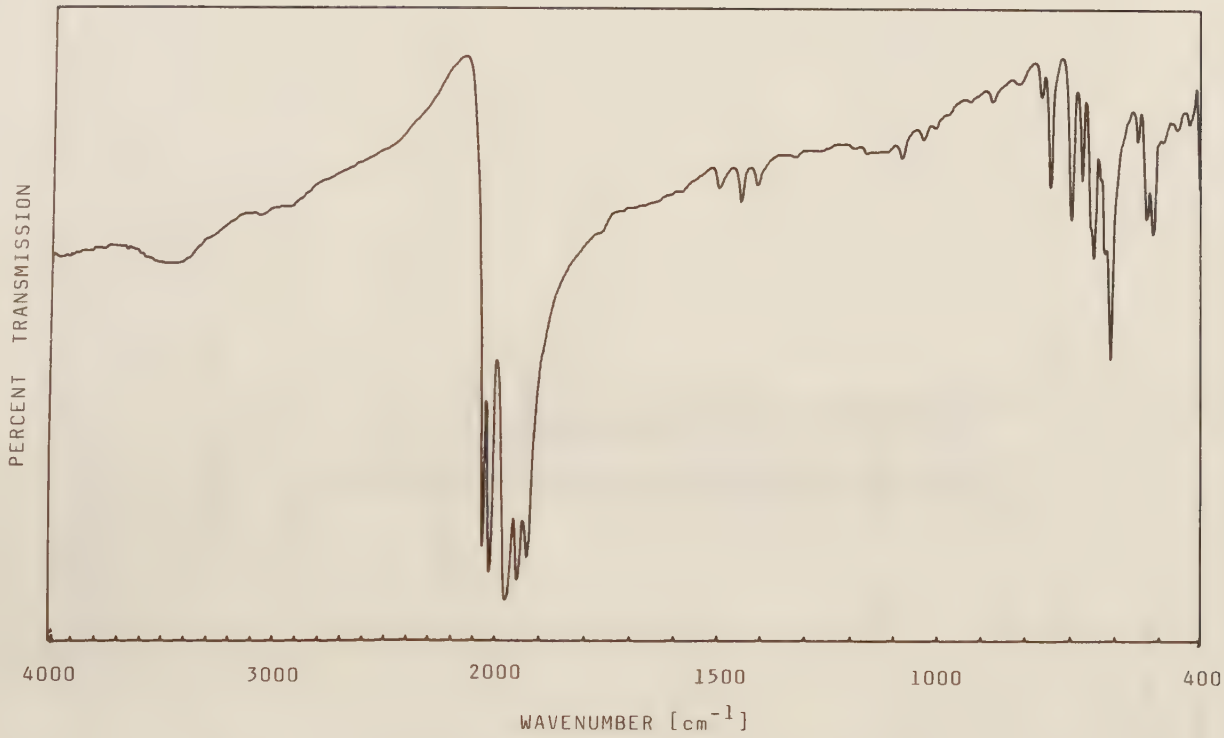


Abb. 2. IR-Spektrum von $R^1_2[\eta^2\text{-}C(\mu_2\text{-}S)\text{=}C(\mu_2\text{-}S)]Mn_2(CO)_6$ (R^1 = C_6H_5) (in KBr) im Bereich von 400-4000 cm^{-1}

Tab. 1. $\nu(C\equiv O)$- und $\nu(C=C)$-Schwingungen (cm^{-1}) in den IR-Spektren der cis-Dithiolen-Komplexe $R^1_2[\eta^2\text{-}C(\mu_2\text{-}S)=C(\mu_2\text{-}S)]Mn_2(CO)_6$ (R^1 = C_6H_5, C_6H_4F-4, C_6H_4Cl-4, $C_6H_4CH_3$-4)

$R^1_2[\eta^2\text{-}C(\mu_2\text{-}S)=C(\mu_2\text{-}S)]Mn_2(CO)_6$		
Verbindung		Zuordnung
R^1 = C_6H_5 [a]	2053 m-st	$\nu(C\equiv O)$
	2022 st	
	1981 st	
	1973 sst	
	1954 st	
	1410 s [b]	$\nu(C=C)$
R^1 = C_6H_4F-4 [a]	2053 st	$\nu(C\equiv O)$
	2023 sst	
	1983 st	
	1974 st-sst	
	1957 st	
	1414 ss oder	$\nu(C=C)$
	1400 ss [b]	
R^1 = C_6H_4Cl-4 [a]	2054 st	$\nu(C\equiv O)$
	2023 sst	
	1983 st	
	1975 st-sst	

Fortsetzung von Tab. 1.

Verbindung		Zuordnung
$R^1 = C_6H_4Cl\text{-}4$ [a]	1957 st	$\nu(C\equiv O)$
	1407 s-m [b]	$\nu(C=C)$
$R^1 = C_6H_4CH_3\text{-}4$ [a]	2051 st	$\nu(C\equiv O)$
	2020 sst	
	1979 st	
	1971 st-sst	
	1952 st	
	1400 s-m [b]	$\nu(C=C)$

a) In n-Hexan. b) in KBr.

Die elektronenstoßinduzierten Massenspektren der cis-Dithiolen-Komplexe $R^1_2[\eta^2\text{-}C(\mu_2\text{-}S)=C(\mu_2\text{-}S)]Mn_2(CO)_6$ gestatten einen Einblick in deren Molekülaufbau (vgl. Tab. 2). Ausgehend von den für $R^1_2[\eta^2\text{-}C(\mu_2\text{-}S)=C(\mu_2\text{-}S)]Mn_2(CO)_6$ ($R^1 = C_6H_5$, $C_6H_4F\text{-}4$, $C_6H_4CH_3\text{-}4$) mit nur schwacher Intensität erscheinenden Molekülpeaks findet ein sechsfacher Kohlenmonoxidverlust bis zum CO-freien Fragment $[SC(R^1)=C(R^1)S]Mn_2$ statt. Dieses zerfällt in einen Mn_2S_2-Vierring, welcher in Analogie zu anderen derartigen Systemen, eine in der hohen Signalintensität zum Ausdruck kommende beachtliche Stabilität besitzt[77]. Die Molmasse von $R^1_2[\eta^2\text{-}C(\mu_2\text{-}S)=C(\mu_2\text{-}S)]Mn_2(CO)_6$ ($R^1 = C_6H_4Cl\text{-}4$) wurde durch ein Felddesorptions-Massenspektrum belegt.

Tab. 2. Charakteristische Peaks in den Massenspektren der cis-Dithiolen-Komplexe $R^1_2[\eta^2\text{-}C(\mu_2\text{-}S)=C(\mu_2\text{-}S)]Mn_2(CO)_6$ (R^1 = C_6H_5, C_6H_4F-4, C_6H_4Cl-4, $C_6H_4CH_3$-4) (Elektronenenergie 70 eV; Temperatur der Ionenquelle 200°C; Intensitäten in Klammern bezogen auf den Peak mit I = 100 %)

$R^1_2[\eta^2\text{-}C(\mu_2\text{-}S)=C(\mu_2\text{-}S)]Mn_2(CO)_6$				
Fragment	R^1 = C_6H_5	R^1 = C_6H_4F-4	R^1 = C_6H_4Cl-4	R^1 = $C_6H_4CH_3$-4
$[M]^+$	520 (0,5)	556 (0,5)	588[a)]	548 (0,5)
$[M - CO]^+$	492 (4)	528 (2)	560 (0,5)	520 (4)
$[M - 2\ CO]^+$	464 (16)	500 (13)	532 (6)	492 (13)
$[M - 3\ CO]^+$	436 (30)	472 (29)	504 (11)	464 (32)
$[M - 5\ CO]^+$				408 (0,5)
$[M - 6\ CO]^+$	352 (76)	388 (70)	420 (26)	380 (100)
$[R^1_2C_2]^+$	178 (19)	214 (11)	246 (100)	206 (38)
$[Mn_2S_2]^+$	174 (100)	174 (100)	174 (64)	174 (59)

a) Felddesorption 8 kV; bez. auf ^{35}Cl.

2.2. Kristallstruktur von $R^1_2[\eta^2\text{-}C(\mu_2\text{-}S)=C(\mu_2\text{-}S)]Mn_2(CO)_6$ (R^1 = C_6H_5)

Das Grundgerüst der Verbindung $R^1_2[\eta^2\text{-}C(\mu_2\text{-}S)=C(\mu_2\text{-}S)]Mn_2(CO)_6$ (R^1 = C_6H_5) besteht aus einem aus den Atomen Mn1, S1, S2, C7

und C8 definierten, fast planaren Thiamanganacyclopentenring. Ein zweites mit einem Abstand von 277,4 pm an Mn1 gebundenes Manganatom ist an C7 und C8 η^2-geknüpft, deren Doppelbindung dadurch eine Dehnung auf 139,1 pm erfährt (vgl. Tab. 3) und bildet zusammen mit S1, S2 und Mn1 einen mit einem Interplanarwinkel von 114° stark von der ebenen Geometrie abweichenden Vierring, entsprechend einer Schmetterlingskonformation[78] (vgl. Abb. 3). Man findet erwartungsgemäß zwei kurze Mn1-S1- bzw. Mn1-S2- und zwei lange Mn2-S1- bzw. Mn2-S2-Abstände.

Die Koordinationssphäre von Mn1 besteht, wenn man einmal von der Metall-Metall-Bindung absieht (deren Richtung für das Koordinationspolyeder häufig keine Rolle spielt[78]), aus einer tetragonalen Pyramide mit dem Carbonyl-Kohlenstoffatom C3 in der axialen und den beiden anderen C- (C1, C2) und S- (S1, S2) Atomen in den äquatorialen Lagen. Das zweite Manganatom befindet sich in einer verzerrt oktaedrischen Umgebung, wenn man die π-Bindung zu C7 und C8 wie die Verknüpfung mit einem einzähnigen Liganden behandelt.

Die Winkel an den beiden S-Atomen in dem Thiamanganacyclopentenring sind mit ca. 108° praktisch identisch. Mit 117 bzw. 120° findet man an C7 und C8 nur eine geringfügige Abweichung von der durch die sp^2-Hybridisierung gegebenen Geometrie. Erwartungsgemäß stellt man am Mn1-Atom mit 87° den kleinsten Winkel fest. Im Vierring Mn1-S1-Mn2-S2 ist der Winkel an Mn2 aus sterischen Gründen auf 80° verengt. Die ebenfalls kleinen Winkel an den S-Atomen sind mit 74° identisch.

Tab. 3. Einige Bindungslängen (pm) und Winkel (°) im cis-Dithiolen-Komplex $R^1_2[\eta^2\text{-}C(\mu_2\text{-}S)\text{=}C(\mu_2\text{-}S)]Mn_2(CO)_6$ ($R^1 = C_6H_5$); zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 3. (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

Atome	Abstand	Atome	Abstand
Mn1-Mn2	277.4(2)	Mn2-C8	221.6(6)
Mn1-S1	223.8(2)	S1-C7	175.5(8)
Mn1-S2	222.4(2)	S2-C8	176.3(7)
Mn1-C1	181.8(9)	C7-C8	139.1(9)
Mn1-C2	181.9(10)	C7-C9	150.0(10)
Mn1-C3	178.1(8)	C8-C15	146.3(11)
Mn2-S1	236.0(2)	C1-O1	113.6(11)
Mn2-S2	236.6(2)	C2-O2	112.9(12)
Mn2-C4	182.7(9)	C3-O3	113.9(10)
Mn2-C5	181.4(8)	C4-O4	111.8(12)
Mn2-C6	181.7(9)	C5-O5	112.3(10)
Mn2-C7	218.3(6)	C6-O6	111.6(11)

Atome	Winkel	Atome	Winkel
Mn1-S1-Mn2	74.2(1)	S2-Mn2-Mn1	50.5(1)
Mn1-S2-Mn2	74.3(1)	S1-Mn1-S2	86.6(1)
S1-Mn1-Mn2	54.9(1)	S1-Mn2-S2	80.1(1)
S2-Mn1-Mn2	55.2(1)	C1-Mn1-Mn2	113.1(3)
S1-Mn2-Mn1	50.9(1)	C1-Mn1-S1	167.5(3)

Fortsetzung von Tab. 3.

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C1-Mn1-S2	88.3(3)	C5-Mn2-C4	87.9(4)
C2-Mn1-Mn2	109.3(3)	C6-Mn2-Mn1	73.7(3)
C2-Mn1-S1	91.4(3)	C6-Mn2-S1	100.1(3)
C2-Mn1-S2	161.6(3)	C6-Mn2-S2	106.2(3)
C2-Mn1-C1	89.9(4)	C6-Mn2-C4	90.2(4)
C2-Mn1-C3	92.5(4)	C6-Mn2-C5	91.3(4)
C3-Mn1-Mn2	146.1(3)	C7-S1-Mn1	197.7(2)
C3-Mn1-S1	100.4(3)	C7-S1-Mn2	62.1(2)
C3-Mn1-S2	105.9(3)	C7-C8-S2	117.2(6)
C3-Mn1-C1	91.4(4)	C8-S2-Mn1	108.8(2)
C4-Mn2-Mn1	131.6(3)	C8-S2-Mn2	62.9(2)
C4-Mn2-S1	169.4(3)	C8-C7-S1	119.5(6)
C4-Mn2-S2	94.2(2)	C9-C7-S1	116.4(5)
C5-Mn2-Mn1	136.3(3)	C9-C7-C8	124.1(7)
C5-Mn2-S1	94.1(3)	C15-C8-S2	117.2(5)
C5-Mn2-S2	162.4(3)	C15-C8-C7	125.4(7)

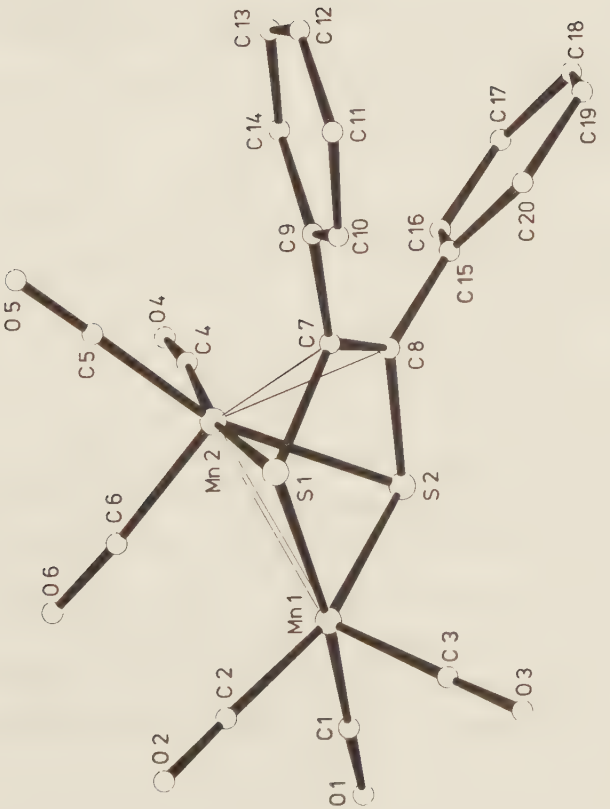
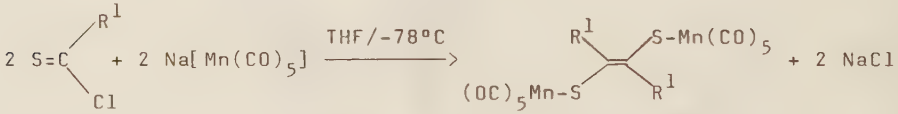


Abb. 3. ORTEP-Bild der cis-Dithiolenverbindung
$(C_6H_5)_2[\eta^2\text{-}C(\mu_2\text{-}S)=C(\mu_2\text{-}S)]Mn_2(CO)_6$

3. Darstellung und Eigenschaften der E-Dithiolenverbindungen $\underline{E}$-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$

Bei der Umsetzung der Thioaroylchloride $S{=}C(R^1)Cl$ mit Natriumpentacarbonylmanganat bei -78°C und anschließender Aufarbeitung bei -25°C konnten neben den cis-Dithiolenkomplexen $R^1_2[\eta^2\text{-}C(\mu_2\text{-}S){=}C(\mu_2\text{-}S)]Mn_2(CO)_6$ die in mäßigen Ausbeuten anfallenden $\underline{E}$-Dithiolenverbindungen $\underline{E}$-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ isoliert werden.



$R^1 = C_6H_5,\ C_6H_4F\text{-}4,\ C_6H_4Cl\text{-}4$

Die im amorphen Zustand gelben, aus n-Hexan/$CHCl_3$ = 1/1 bei -30°C umkristallisierten hellroten $\underline{E}$-Dithiolenverbindungen $\underline{E}$-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ zersetzen sich oberhalb -20°C in polaren organischen Solventien ziemlich rasch in nicht weiter charakterisierte Produkte. Deren Instabilität ist auf den in der $(OC)_5MnS$-Gruppierung vorliegenden koordinativ ungesättigten Schwefel zurückzuführen, der als Einelektronendonator fungiert[79,80].

3.1. Diskussion der IR-, Raman- und $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren

Die IR-Spektren der $\underline{E}$-Dithiolenverbindungen $\underline{E}$-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ sind im 5µ-Bereich, entsprechend

der gestörten C_{4v}-Symmetrie der $Mn(CO)_5$-Gruppe, durch vier $\nu(C\equiv O)$ gekennzeichnet, da die E-Schwingung aufgespalten ist (vgl. Tab. 4 und Abb. 4). Die aufgrund des Inversionszentrums in E-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ IR-verbotene, jedoch Raman-aktive C=C-Bande erscheint im Vergleich zu den cis-Dithiolenverbindungen erwartungsgemäß bei höheren Wellenzahlen, entsprechend einem höheren π-Bindungsanteil (vgl. Abb. 5).

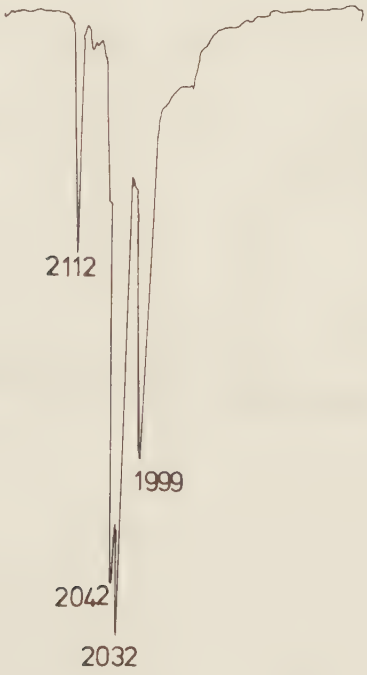


Abb. 4. IR-Spektrum der E-Dithiolenverbindung $[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ ($R^1 = C_6H_5$) (in n-Hexan) im Bereich von 1800-2200 cm^{-1}

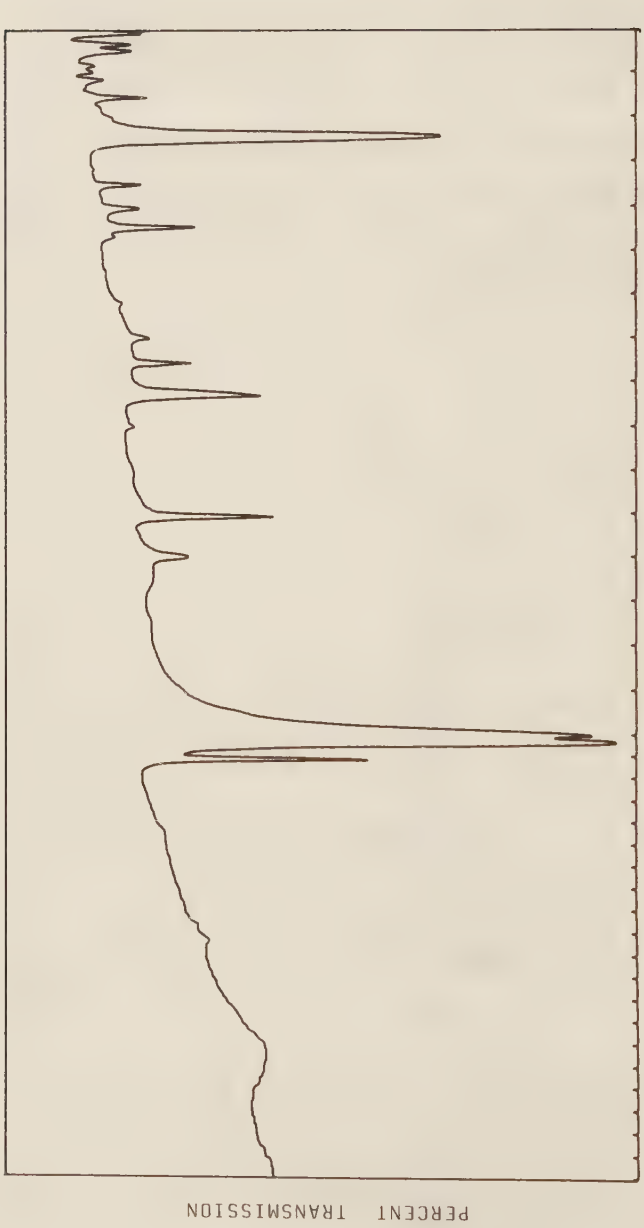


Abb. 5. IR-Spektrum der E-Dithiolenverbindung $[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ ($R^1 = C_6H_4F\text{-}4$) (in KBr) im Bereich von 400-4000 cm^{-1}

Tab. 4. Einige charakteristische Schwingungen in den IR- und Raman-Spektren der E-Dithiolenverbindungen $[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ (R^1 = C_6H_5, C_6H_4F-4, C_6H_4Cl-4)

$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$		
Verbindung		Zuordnung
$R^1 = C_6H_5$ [a]	2112 m	ν(C≡O)
	2042 st-sst	
	2032 sst	
	1999 st	
	1532 [c]	ν(C=C)
$R^1 = C_6H_4F$-4 [a]	2118 m	ν(C≡O)
	2042 sst	
	2032 sst	
	1999 st	
	1532 [c]	ν(C=C)
$R^1 = C_6H_4Cl$-4 [b]	2118 s-m	ν(C≡O)
	2040 sst	
	2004 m	
	1532 [c]	ν(C=C)

a) In CCl_4. b) In CH_2Cl_2. c) Feststoff.

Stellvertretend für die E-Dithiolenverbindungen wurde von E-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ ($R^1 = C_6H_4F\text{-}4$) bei -25°C in $[D_8]$-THF ein $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum aufgenommen, da hier die Signale der aromatischen C-Atome durch Kopplung mit ^{19}F in Dubletts aufgespalten und somit leicht von den äquivalenten, olefinischen ^{13}C-Kernen, die im gleichen Bereich als Singuletts erscheinen, unterschieden werden können (vgl. Tab. 5 und Abb. 6).

Tab. 5. Chemische Verschiebungen δ(ppm) und Kopplungskonstanten J (Hz) im $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum der E-Dithiolenverbindung E-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ ($R^1 = C_6H_4F\text{-}4$) (in $[D_8]$-THF, int. Standard TMS); zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 10

Zuordnung	Chemische Verschiebungen δ(ppm)	Kopplungskonstanten J (Hz)
C14	162.7 (d)	$^1J_{CF}$ = 244.14
C13,C15	114.4 (d)	$^2J_{CF}$ = 21.54
C12,C16	133.1 (d)	$^3J_{CF}$ = 7.18
C11	142.8 (d)	$^4J_{CF}$ = 2.6
C6	146.0 (s)	

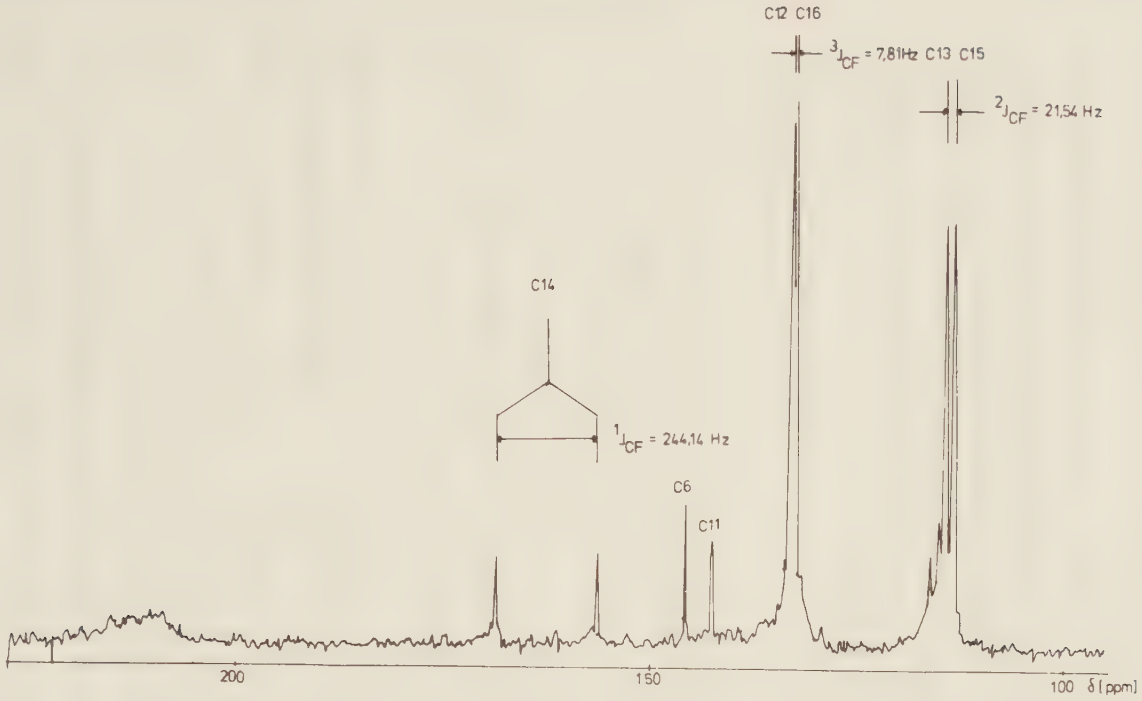
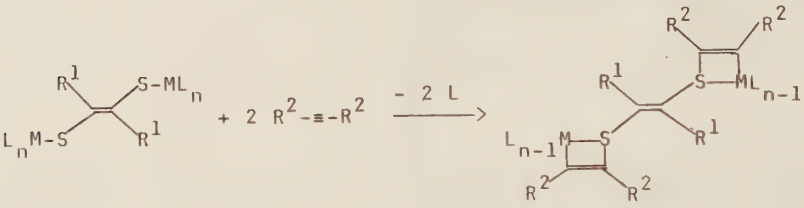


Abb. 6. $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum der E-Dithiolenverbindung E-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ ($R^1 = C_6H_4F\text{-}4$) (in $[D_8]$-THF, int. Standard TMS, Meßtemperatur -25°C); zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 10

4. Darstellung und Eigenschaften der E-Bis(thiamanganacyclobutenyl)diarylethene E-$[\overline{CR^2CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$

In einer [2 + 2]-Cycloaddition können die in Lösung sehr reaktiven Spezies E-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ mit elektronenarmen Alkinen abgefangen werden. Unter koordinativer Absättigung des Schwefels und gleichzeitiger CO-Abspaltung entstehen stabile Ethen-Derivate mit trans-ständigen Thiamanganacyclobutenylresten.



(2)

$L_nM = (OC)_5Mn$; $R^1 = C_6H_5$, $C_6H_4F\text{-}4$, $C_6H_4Cl\text{-}4$; $R^2 = CO_2C_6H_{11}$, $CO_2CH(CH_3)_2$, $CO_2C_2H_5$, CO_2CH_3

An den Alkinen gebundene, raumbeanspruchende Estergruppen unterdrücken die parallel auftretende Oligomerisierung der Acetylene. In der Reihe $R^2 = CO_2C_6H_{11} > CO_2CH(CH_3)_2 > CO_2C_2H_5 > CO_2CH_3$ ist eine deutliche Abnahme der Ausbeute von E-$[\overline{CR^2CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ festzustellen. Das Auftreten von E-$[\overline{CR^2CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ ($R^1 = C_6H_4F\text{-}4$; $R^2 = CO_2CH_3$) konnte allerdings nur IR-spektroskopisch belegt werden. Die gelben, kristallinen Abfangprodukte lösen sich leicht in polaren organischen Solventien und sind thermisch sowie gegen Luftsauerstoff wenig empfindlich.

4.1. Diskussion der IR- und $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren

In den IR-Spektren von E-$[\overline{CR^2CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ führen die vier cis-ständigen CO-Liganden zu einem charakteristischen Muster von vier CO-Absorptionen (vgl. Abb. 7 und Tab. 6). Für die C=O-Valenzschwingungen der Alkoxycarbonyl-Gruppen beobachtet man jeweils eine Bande mittlerer Intensität, die im Vergleich zu denen in den freien Alkinen längerwellig verschoben sind. Die IR-aktiven C=C-Schwingungen der Thiamanganacyclobutenylringe erscheinen um 1500 cm^{-1} (vgl. Abb. 8).

Tab. 6. Einige charakteristische Schwingungen (cm^{-1}) in den IR-Spektren der Bis(thiamanganacyclobutenyl)diarylethene E-$[\overline{CR^2CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ (R^1 = C_6H_5, C_6H_4F-4, C_6H_4Cl-4; R^2 = $CO_2C_6H_{11}$, $CO_2CH(CH_3)_2$, $CO_2C_2H_5$, CO_2CH_3)

Verbindung		Zuordnung
R^1 = C_6H_5, R^2 = $CO_2C_2H_5$	2089 m[a)]	ν(C≡O)
	2032 m	
	2016 sst	
	1972 st	
	1722 m-s	ν(>C=O)

Fortsetzung von Tab. 6

Verbindung		Zuordnung
$R^1 = C_6H_5$, $R^2 = CO_2CH(CH_3)_2$	2087 m[a)]	ν(C≡O)
	2030 m-st	
	2014 sst	
	1970 st-sst	
	1715 m-s	ν(>C=O)
$R^1 = C_6H_5$, $R^2 = CO_2C_6H_{11}$	2086 m-st[a)]	ν(C≡O)
	2014 sst	
	1997 m-st	
	1971 st-sst	
	1716 m	ν(>C=O)
$R^1 = C_6H_4F\text{-}4$, $R^2 = CO_2CH_3$	2088 st[a)]	ν(C≡O)
	2016 sst	
	1999 st	
	1974 st-sst	
	1722 m-st	ν(>C=O)
	1520 m-s[b)]	ν(C=C)
$R^1 = C_6H_4F\text{-}4$, $R^2 = CO_2C_2H_5$	2089 m[a)]	ν(C≡O)
	2016 sst	
	1976 st-sst	
	1722 m-st	ν(>C=O)
	1513 s[b)]	ν(C=C)

Fortsetzung von Tab. 6.

Verbindung		Zuordnung
$R^1 = C_6H_4F\text{-}4$, $R^2 = CO_2CH(CH_3)_2$	2088 m[a)]	ν(C≡O)
	2015 sst	
	1999 m	
	1974 st-sst	
	1717 s	ν(>C=O)
$R^1 = C_6H_4F\text{-}4$, $R^2 = CO_2C_6H_{11}$	2087 st[a)]	ν(C≡O)
	2015 sst	
	1997 st	
	1973 st-sst	
	1712 m	ν(>C=O)
	1514 m-s[b)]	ν(C=C)
$R^1 = C_6H_4Cl\text{-}4$, $R^2 = CO_2C_6H_{11}$	2087 st	ν(C≡O)
	2014 sst	
	1997 st	
	1973 st-sst	
	1715 m	ν(>C=O)
	1495 s	ν(C=C)

a) In CCl_4. b) In KBr.

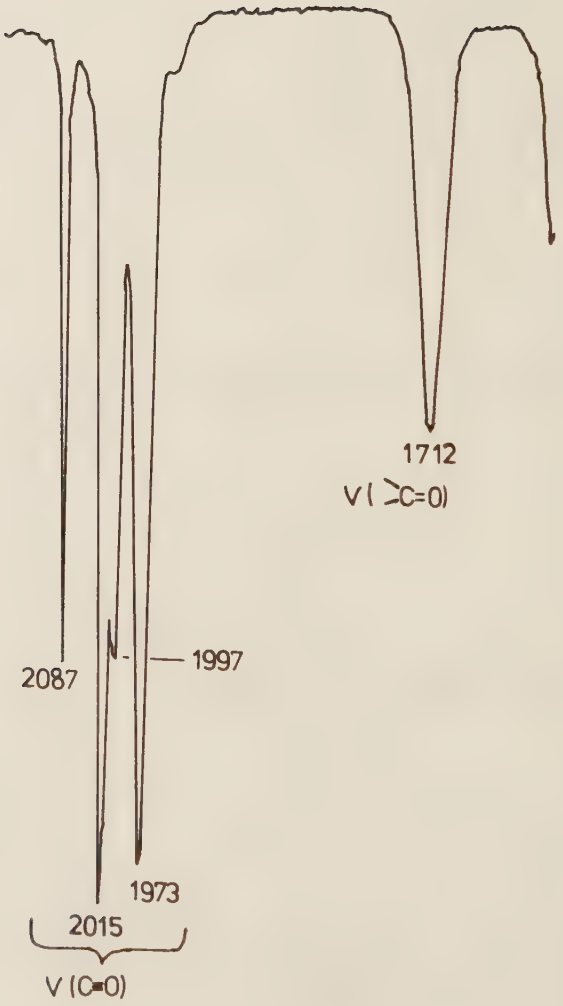


Abb. 7. C≡O- und >C=O-Valenzschwingungen (cm^{-1}) im IR-Spektrum von $\underline{E}$-$[\overline{CR^2CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ ($R^1 = C_6H_4F\text{-}4$; $R^2 = CO_2C_6H_{11}$) (in CCl_4)

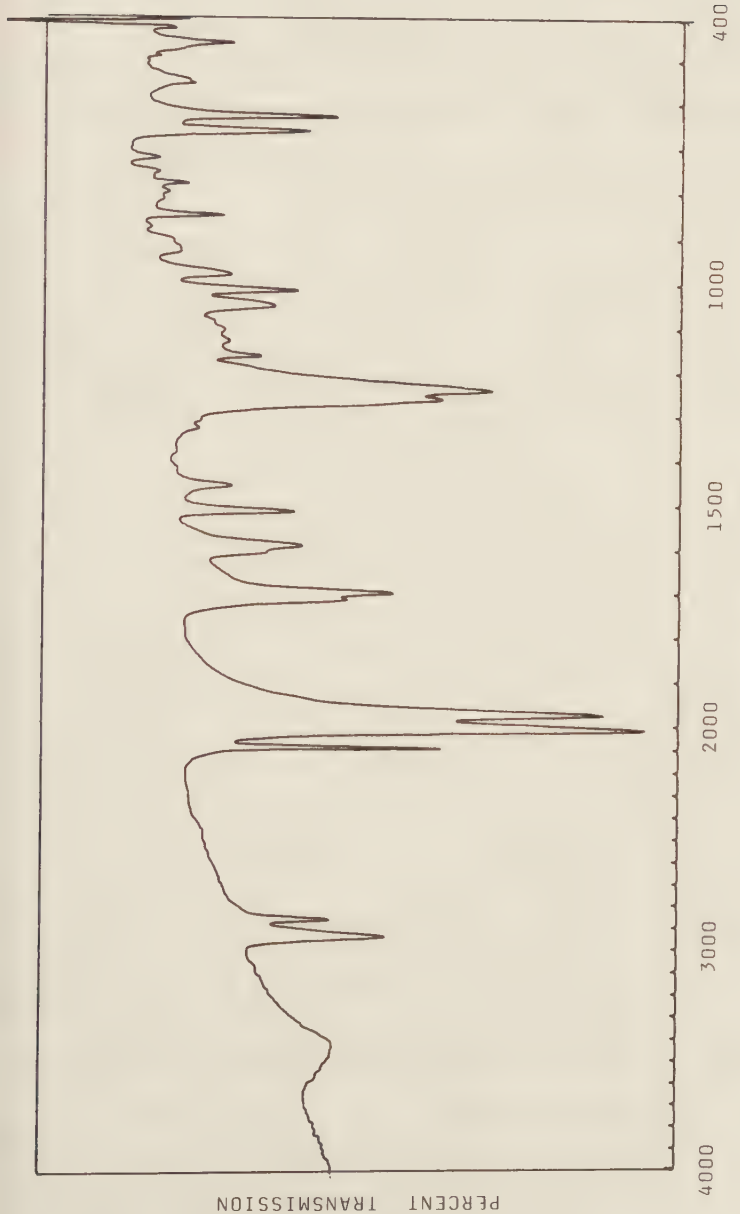


Abb. 8. IR-Spektrum von $\underline{E}$-$[CR^2CR^2(OC)_4MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ ($R^1 = C_6H_4F\text{-}4$, $R^2 = CO_2C_6H_{11}$) (in KBr) im Bereich von 400-4000 cm^{-1}

Tab. 7. Chemische Verschiebungen δ(ppm) und Kopplungskonstanten J (Hz) in den $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren der E-Bis(thiamanganacyclobutenyl)diarylethene E-$[\overline{CR^2CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ (R^1 = C_6H_5, C_6H_4F-4; R^2 = $CO_2C_6H_{11}$) (in $CDCl_3$, int. Standard TMS). Zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 11

R^1 = C_6H_5, R^2 = $CO_2C_6H_{11}$		
Zuordnung	Chemische Verschiebungen δ(ppm)	Kopplungskonstanten J (Hz)
C12-C16,C6	129.1 (s); 129.4 (s); 129.5 (s); 129.9 (s)	
C11	155.5 (s)	
C21,C31	72.6 (s); 74.3 (s)	
C22,C26,C32,C36	31.2 (s); 31.5 (s)	
C23,C25,C33,C35	22.4 (s); 23.3 (s)	
C24,C34	25.3 (s); 25.4 (s)	
C7	122.3 (s)	
C5	170.8 (s)	
R^1 = C_6H_4F-4, R^2 = $CO_2C_6H_{11}$		
Zuordnung	Chemische Verschiebungen δ(ppm)	Kopplungskonstanten J (Hz)
C14	164.4 (d)	$^1J_{CF}$ = 260.64
C13,C15	116.4 (d)	$^2J_{CF}$ = 21.52

Fortsetzung von Tab. 7.

Zuordnung	Chemische Verschiebungen δ(ppm)	Kopplungskonstanten J (Hz)
C12,C16	132.5 (d)	$^3J_{CF}$ = 9.56
C11	155.5 (s)	
C21,C31	72.8 (s); 74.6	
C22,C26,C32,C36	31.3 (s); 31.5 (s)	
C23,C25,C33,C35	23.4 (s)	
C24,C34	25.4 (s)	
C7	121.9 (s)	
C5	170.2 (s)	
C6	127.4 (s)	

Wegen der relativ geringen Ausbeute einiger Abfangprodukte ließen sich nur von den leichter zugänglichen Vertretern E-$[\overline{CR^2CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ (R^1 = C_6H_5, C_6H_4F-4; R^2 = $CO_2C_6H_{11}$) $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren aufnehmen und interpretieren (vgl. Tab. 7 und Abb. 9). Die C-Atome der Phenyl- und Cyclohexylgruppen absorbieren im üblichen Erwartungsbereich[81,82], wobei im Fall des am Aromaten fluorierten Vertreters eine teilweise Aufspaltung in Dubletts beobachtet wird. Die Zuordnung der chemischen Verschiebungen der Ringkohlenstoffatome der Thiamanganacyclobuten-Einheit gelingt durch Vergleich mit anderen bekannten Metallacyclobutenen[83]. Analog dazu erfährt das Signal der beiden äquivalenten olefinischen C-Atome im Vergleich zu den entsprechenden E-Dithiolenverbindungen E-$[\overline{CR^2CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ eine Hochfeldverschiebung.

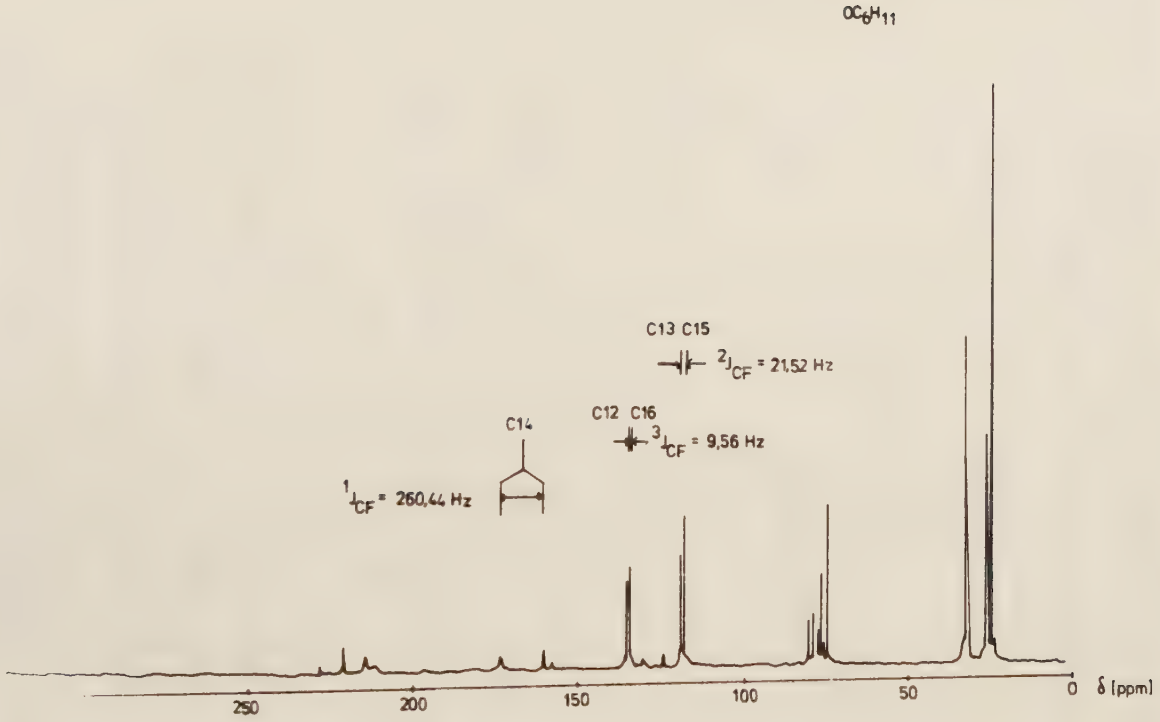


Abb. 9. $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum von E-$[\overline{CR^2CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ ($R^1 = C_6H_4F\text{-}4$, $R^2 = CO_2C_6H_{11}$) (in $CDCl_3$, int. Standard TMS); zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 11

4.2. Vergleichende Gegenüberstellung der Kristallstrukturen von E-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ und E-$[\overline{CR^2CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ ($R^1 = C_6H_4F\text{-}4$, $R^2 = CO_2C_6H_{11}$)

Die Röntgenstrukturanalysen der ein Inversionszentrum aufweisenden Verbindungen E-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ und E-$[\overline{CR^2CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ ($R^1 = C_6H_4F\text{-}4$; $R^2 = CO_2C_6H_{11}$) bestätigen den dimeren Aufbau (vgl. Abb. 10 und 11). Als wesentliche Strukturmerkmale sind die durch eine Ethendiyl-Gruppe verknüpften, sterisch anspruchsvollen, trans-ständigen $(OC)_5MnS$-Einheiten bzw. Thiamanganacyclobutenringe anzusehen. In E-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ ist der Mn-C5-Abstand des dem S-Atom gegenüberliegenden CO-Liganden mit 180 pm signifikant kürzer als der Mittelwert der übrigen Mn-CO-Bindungen (186 pm). Vergleichbare Verhältnisse lassen sich auch in E-$[\overline{CR^2CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu\text{-}CR^1CR^1)$ an Mn-C2 und Mn-C3 beobachten (vgl. Tab. 8). Die verschiedenen Mn-S-Abstände in E-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ und E-$[\overline{CR^2CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ treten im oberen Erwartungsbereich für Mn-S-Einfachbindungen (231-243 pm)[80,84-86] auf. In E-$[\overline{CR^2CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ sind sie infolge der durch die C=C-Bindung verursachten Spannung im Thiamanganacyclobutenring noch auf 243 pm aufgeweitet. Die gegenüber E-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ trotzdem erhöhte Stabilität von E-$[\overline{CR^2CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ ist auf die koordinative Absättigung des Schwefels zurückzuführen.

Wegen der großen thermischen Vibration von C6 in E-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ kann die C6-C6'-Distanz nicht genau

festgelegt werden. Im üblichen Rahmen bewegen sich die C6-C6'- und C5-C7-Bindungen in E-[$\overline{CR^2CR^2(OC)_4MnS}$]$_2$($\mu$-$CR^1$=$CR^1$). Dagegen ist der Mn-C5-Kontakt im Vergleich zu Literaturwerten[85,87] verkürzt. Mit Ausnahme von C2-O2 weichen die S-Mn-C-Winkel der zum S-Atom cis-ständigen CO-Liganden in E-[$(OC)_5MnS$]$_2$(μ-CR^1=CR^1) von der angenähert oktaedrischen Koordination des Manganatoms ab. Diese Erscheinung beobachtet man auch bei anderen Pentacarbonylmangan-Komplexen[88-90]. Die entgegengesetzte Abwinkelung von C2-O2 wird durch die räumliche Abstoßung zwischen diesem CO-Liganden und der an C6' gebundenen 4-Fluorphenyl-Gruppe verursacht. Im Gegensatz dazu ist der Koordinationsoktaeder des Metalls in E-[$\overline{CR^2CR^2(OC)_4MnS}$]$_2$($\mu$-$CR^1$=$CR^1$) stark verzerrt. Verkleinert sind jeweils die Winkel S-Mn-C1, S-Mn-C2 und S-Mn-C5, während S-Mn-C3 und S-Mn-C4 gegenüber dem 90°-Winkel aufgeweitet sind (vgl. Tab. 8). Durch die Spannungsverhältnisse im Thiamanganacyclobutenring ist der exocyclische Winkel C5-C7-C8 mit 134° gegenüber dem Erwartungswert für sp^2-Hybridisierung stark aufgeweitet. Die Abwinkelung der Mn-C4-O4-Gruppe ist auf die Abstoßung zwischen dem Carbonylsauerstoffatom O4 und dem in 4-Stellung des Phenylrestes befindlichen Fluoratom zurückzuführen. Die durch den planaren Mn-S-C5-C7-Vierring definierte Ausgleichsebene steht mit 88° fast senkrecht auf derjenigen von S-C6-C11.

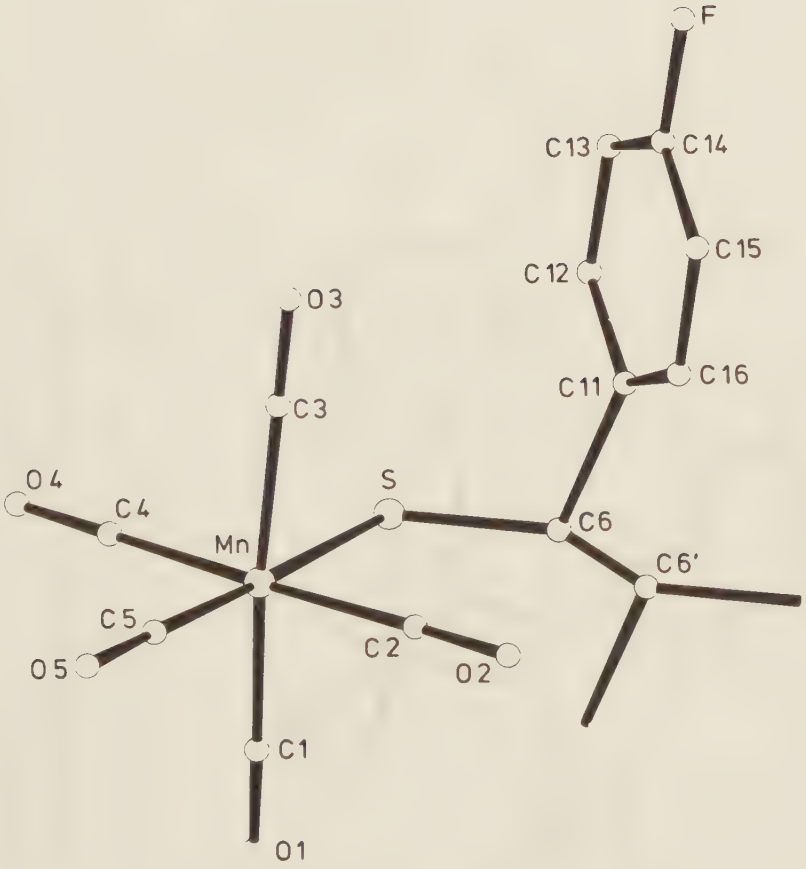


Abb. 10. ORTEP-Bild von E-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ ($R^1 = C_6H_4F\text{-}4$)
Wegen des Inversionszentrums ist nur eine Molekülhälfte abgebildet

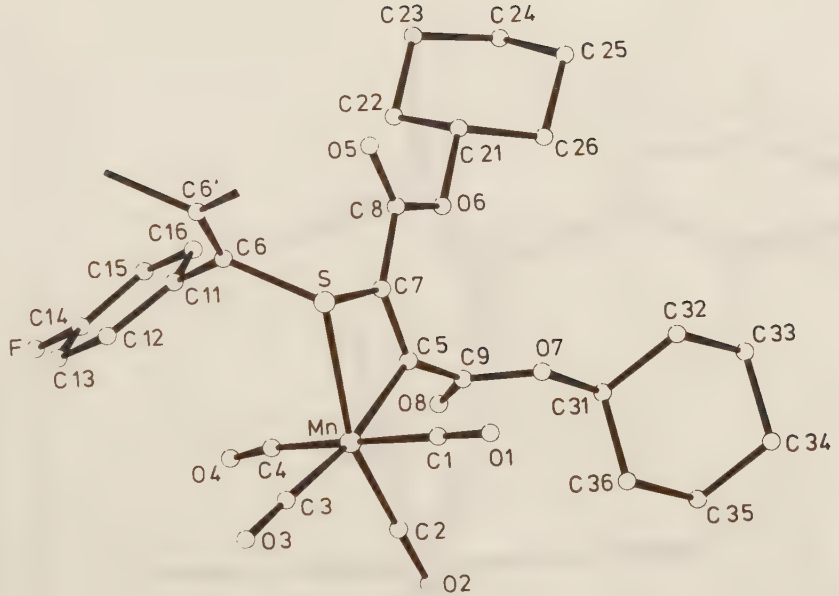


Abb. 11. ORTEP-Bild von E-$[CR^2CR^2(OC)_4MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ ($R^1 = C_6H_4F\text{-}4$, $R^2 = CO_2C_6H_{11}$). Wegen des Inversionszemtrums ist nur die Hälfte des Moleküls abgebildet

Tab. 8. Bindungslängen (pm) und Winkel (°) von E-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ (I) und E-$\lceil CR^2CR^2(OC)_4MnS\rceil_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ (II). Zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 10 und 11 (In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle)

Atome	Abstand		Atome	Abstand		Atome	Abstand	
	I	II		I	II		I	II
Mn-S	240.5(2)	243.4(2)	C5-C9		146.2(9)	C8-O5		120.2(8)
Mn-C1	186.8(8)	185.0(8)	C5-C6'		132.7(9)	C8-O6		133.1(8)
Mn-C2	186.1(7)	179.2(8)	C6-C11		148.0(9)	C9-O7		132.7(7)
Mn-C3	187.8(8)	181.6(8)	C7-C8		146.2(9)	C9-O8		119.5(8)
Mn-C4	186.4(7)	185.9(8)	C1-O1	112.9(7)	111.4(8)	O6-C21		146.9(8)
Mn-C5	180.2(8)	200.9(6)	C2-O2	112.8(8)	114.2(8)	O7-C31		147.4(8)
S-C6		180.2(6)	C3-O3	116.2(8)	116.2(8)	C14-F	136.9(7)	135.5(8)
S-C7		178.6(6)	C4-O4	112.4(8)	113.8(8)			
C5-C7		131.1(8)	C5-O5	115.0(7)				

Fortsetzung Tab. 8.

Atome	Winkel		Atome	Winkel		Atome	Winkel
	I	II		I	II		II
S-Mn-C1	85.4(2)	84.8(2)	C4-Mn-C5	92.3(3)	85.1(3)	C5-C7-C8	133.7(6)
S-Mn-C2	91.4(2)	161.3(2)	Mn-S-C6		120.1(2)	C5-C9-O7	112.9(6)
S-Mn-C3	85.1(2)	102.5(2)	Mn.S.C7		77.7(2)	C5-C9-O8	123.5(6)
S-Mn-C4	84.9(2)	97.4(2)	Mn.C1-O1	179.2(6)	179.3(6)	C6'-C6-C11	125.5(6)
S-Mn-C5	177.2(2)	67.8(2)	Mn-C2-O2	178.7(7)	177.8(7)	C7-S-C6	107.6(3)
C1-Mn-C2	90.5(3)	88.6(3)	Mn-C3-O3	178.9(6)	179.0(6)	C7-C5-C9	126.7(6)
C1-Mn-C3	170.6(3)	92.7(3)	Mn-C4-O4	178.5(7)	170.5(6)	C7-C8-O5	124.9(6)
C1-Mn-C4	89.5(3)	173.2(3)	Mn-C5-O5	178.9(6)		C7-C8-O6	112.0(6)
C1-Mn-C5	94.6(3)	89.8(3)	Mn-C5-C7		106.6(4)	C8-O6-C21	118.0(5)
C2-Mn-C3	89.9(3)	95.4(3)	Mn-C5-C9		126.5(4)	C9-O7-C31	117.3(5)
C2-Mn-C4	176.3(3)	87.4(3)	S-C6-C6'		115.3(6)	O5-C8-O6	123.1(7)
C2-Mn-C5	91.4(3)	94.8(3)	S-C6-C11		119.1(5)	O8-C9-O7	123.4(6)
C3-Mn-C4	89.5(3)	92.8(3)	S-C7-C5		106.8(5)		
C3-Mn-C5	94.9(3)	169.7(3)	S-C7-C8		119.1(4)		

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

1. Allgemeine Vorbemerkungen

1.1. Arbeitsmethodik

Alle Umsetzungen wurden in einer N_2-Atmosphäre unter strengstem Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff durchgeführt. Für die chromatographischen Trennungen wurden filtrierte und entgaste Elutionsmittel verwendet. Alle anderen Lösungsmittel wurden getrocknet und N_2-gesättigt. THF wurde jeweils vor der Reaktion frisch über $LiAlH_4$ destilliert.

Die flüssigkeitschromatographischen Aufarbeitungen erfolgten an einer Mitteldruckanlage bestehend aus: Lobar Fertigsäule Gr. B (310-25) LiChroprep Si 60 (40-63 µm) der Fa. Merck, Duramat Dosierpumpe der Fa. CFG sowie UV-Detektor Typ 6 mit Schreiber UA 5 und Multiplexer 1133 der Fa. ISCO.

1.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Dimangandecacarbonyl entsteht nach bekannter Hochdrucksynthese[91,92]. Dessen Reduktion zu $Na[Mn(CO)_5]$ erfolgt in THF mit 0,5proz. Natriumamalgam[93]. Die Aryldithiocarbonsäuren erhält man nach einer allgemeinen Synthesevorschrift von J. HOUBEN[94] durch Grignard-Reaktion. Hieraus lassen sich die Thioaroylchloride durch Umsetzung mit in Toluol gelöstem Phosgen und anschließender vorsichtiger Thermolyse unter N_2-

Schutzgas darstellen[95]. Die Ester der Acetylendicarbonsäuren sind durch Alkoholyse der entsprechenden Säuren zugänglich[96].

1.3. Bemerkungen zu den Analysen

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt wurde mikroelementaranalytisch mit einer Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104, bestimmt. Zur Ermittlung der Schwefel-, Fluor- und Manganwerte wurde nach Schöniger[97] aufgeschlossen. Das entstehende Sulfat wurde mit Bariumperchlorat gegen Thorin titriert[98]. Fluor wurde titrimetrisch nach Brunisholz und Michot[99] analysiert. Chlor titriert man mit Quecksilberperchlorat gegenüber Diphenylcarbazon[100]. Die Manganbestimmungen erfolgten durch Atomabsorptionsspektralphotometrie (Atomabsorptionsspektrometer der Fa. Perkin Elmer, Modell 4000).

1.4. Bemerkungen zu den Messungen

Massenspektren: Varian MAT 711 A. IR-Spektren: Beckman IR 12 und Spektrometer IFS 113c der Fa. Bruker. Raman-Spektren: Coderg, Modell PH 1 (Coherent CR 3000 Krypton-Laser, Erregerlinie 647,1 nm, Energie 200 mW). $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektren: Bruker WP 80 und WM 400 (int. Standard TMS; Meßfrequenzen 20,1 bzw. 100,164 MHz).

2. Allgemeine Vorschrift für die Synthese der cis-Dithiolenverbindungen $R^1_2[\eta^2\text{-}C(\mu_2\text{-}S)\text{=}C(\mu_2\text{-}S)]Mn_2(CO)_6$ ($R^1 = C_6H_4X\text{-}4$; X = H, F, Cl, CH_3)

Zu einer Lösung von 5,12 mmol $R^1C(S)Cl$ in 50 ml THF tropft man innerhalb 30 min bei -78°C die Lösung einer äquimolaren Menge von $Na[Mn(CO)_5]$ in ebensoviel THF. Nach raschem Erwärmen auf Raumtemperatur filtriert man (D4) und zieht das Solvens im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit 20 ml n-Hexan versetzt, die entstehende Lösung kurz gerührt und abermals filtriert (D3). Das Filtrat arbeitet man mitteldruckchromatographisch mit n-Hexan an Kieselgel auf. Die zweite (rote) Fraktion wird aus wenig n-Hexan umkristallisiert.

2.1. Hexacarbonyldiphenyl[η^2-di(μ_2-thiol)en]dimangan(Mn-Mn).
Einwaage 1116 mg (5,12 mmol) $Na[Mn(CO)_5]$ und 802 mg (5,12 mmol) $C_6H_5C(S)Cl$. Ausbeute 400 mg (30%). Schmp. 156°C.
$C_{20}H_{10}Mn_2O_6S_2$ (520,3)
Ber. C 46,16 H 1,94 Mn 21,11 S 12,32
Gef. C 46,32 H 1,95 Mn 21,41 S 12,18
Molmasse 520 (massenspektrometr.)

2.2. Hexacarbonyldi-4-fluorphenyl[η^2-di(μ_2-thiol)en]dimangan(Mn-Mn).
Einwaage 1116 mg (5,12 mmol) $Na[Mn(CO)_5]$ und 894 mg (5,12 mmol) $4\text{-}FC_6H_4C(S)Cl$. Ausbeute 385 mg (27%). Schmp. 152°C.
$C_{20}H_8F_2Mn_2O_6S_2$ (556,3)
Ber. C 43,18 H 1,45 F 6,36 Mn 19,75 S 11,53
Gef. C 43,82 H 1,81 F 7,36 Mn 19,57 S 11,75

Molmasse 556 (massenspektrometr.)

2.3. Hexacarbonyldi-4-chlorphenyl[η^2-di(μ_2-thiol)en]dimangan(Mn-Mn)

Einwaage 1116 mg (5,12 mmol) $Na[Mn(CO)_5]$ und 978 mg (5,12 mmol) $4\text{-}ClC_6H_4C(S)Cl$. Ausbeute 295 mg (20%). Schmp. 153°C.

$C_{20}H_8Cl_2Mn_2O_6S_2$ (589,2)

Ber. C 40,77 H 1,37 Cl 12,04 Mn 18,65 S 10,88

Gef. C 40,56 H 1,21 Cl 11,53 Mn 19,01 S 10,02

Molmasse 588 (MS, Felddesorption, 8 kV, bez. auf ^{35}Cl)

2.4. Hexacarbonyldi-4-tolyl[η^2-di(μ_2-thiol)en]dimangan(Mn-Mn).

Einwaage 1116 mg (5,12 mmol) $Na[Mn(CO)_5]$ und 874 mg (5,12 mmol) $4\text{-}CH_3C_6H_4C(S)Cl$. Ausbeute 293 mg (21%). Schmp. 149°C.

$C_{22}H_{14}Mn_2O_6S_2$ (548,3)

Ber. C 48,19 H 2,75 Mn 20,04 S 11,69

Gef. C 47,71 H 3,58 Mn 20,32 S 11,32

Molmasse 548 (massenspektometr.)

3. Allgemeine Vorschrift für die Synthese der E-Dithiolenverbindungen $E\text{-}[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ ($R^1 = C_6H_4X\text{-}4$; X = H, F, Cl)

Zu 50 ml THF tropft man bei -78°C innerhalb von 30 min gleichzeitig Lösungen von 5,12 mmol $R^1C(S)Cl$ und die äquimolare Menge $Na[Mn(CO)_5]$ in jeweils ebensoviel THF. Anschließend wird die Reaktionsmischung bei -25°C filtriert (D3) und das Solvens im Vakuum entfernt. Den Rückstand wäscht man bis das Filtrat farblos abläuft. Danach wird das Rohprodukt an Kieselgel (L = 20 cm, Ø = 3 cm, Aktivitätsstufe I, Eluiermittel $CHCl_3$) säulenchromato-

graphisch bei -25°C aufgearbeitet. Die zweite (rote) Fraktion kristallisiert man aus wenig $CHCl_3$/n-Hexan = 1/2 bei -30°C um.

3.1. E-Diphenyldithiolen-S,S'-bis(pentacarbonylmangan).

Einwaage 1116 mg (5,12 mmol) $Na[Mn(CO)_5]$ und 802 mg (5,12 mmol) $C_6H_5C(S)Cl$. Ausbeute 388 mg (24%). Zers.-P. 86°C.

$C_{24}H_{10}Mn_2O_{10}S_2$ (632,3)

Ber. C 45,58 H 1,59 Mn 17,37 S 10,14

Gef. C 45,48 H 1,53 Mn 17,24 S 9,89

3.2. E-Di-4-fluorphenyldithiolen-S,S'-bis(pentacarbonylmangan).

Einwaage 1116 mg (5,12 mmol) $Na[Mn(CO)_5]$ und 894 mg (5,12 mmol) $4\text{-}FC_6H_4C(S)Cl$. Ausbeute 480 mg (28%). Zers.-P. 83°C.

$C_{24}H_8F_2Mn_2O_{10}S_2$ (668,3)

Ber. C 43,13 H 1,21 F 5,67 Mn 16,44 S 9,59

Gef. C 43,48 H 1,34 F 5,89 Mn 16,83 S 8,98

3.3. E-Di-4-chlorphenyldithiolen-S,S'-bis(pentacarbonylmangan).

Einwaage 1116 mg (5,12 mmol) $Na[Mn(CO)_5]$ und 978 mg (5,12 mmol) $4\text{-}ClC_6H_4C(S)Cl$. Ausbeute 249 mg (14%). Zers.-P. 84°C.

$C_{24}H_8Cl_2Mn_2O_{10}S_2$ (701,2)

Ber. C 41,11 H 1,15 Cl 10,11 Mn 15,67 S 9,14

Gef. C 40,59 H 1,15 Cl 9,56 Mn 15,40 S 9,32

4. Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Bis(thiamangana-cyclobutenyl)diarylethene E-[$\overline{CR^2CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ $R^1 = C_6H_4X\text{-}4$; X = H, F, Cl; $R^2 = CO_2C_6H_{11}$, $CO_2C_4H_9\text{-}n$, $CO_2CH(CH_3)_2$, $CO_2C_2H_5$, CO_2CH_3)

Zu einer Suspension aus 0,5-1,0 mmol E-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ in 100 ml n-Hexan gibt man 2-4 mmol des Alkins $R^2C{\equiv}CR^2$. Man rührt die Reaktionsmischung 5 h bei Raumtemperatur und filtriert (D4) die Lösung anschließend. Nach Abziehen des Solvens im Vakuum wird der Rückstand mitteldruckchromatographisch mit n-Hexan/CCl_4 = 3/1 an Kieselgel aufgearbeitet. Zur weiteren Reinigung wird die dritte (gelbe) Fraktion aus n-Hexan/CCl_4 = 4/1 umkristallisiert.

4.1. E-Bis[2,2,2,2-tetracarbonyl-3,4-bis(cyclohexoxycarbonyl)-1λ^3-thia-2-manganacyclobuten-1-yl]diphenylethen. Einwaage 632 mg (1,0 mmol) E-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ ($R^1 = C_6H_5$) und 1112 mg (4,0 mmol) $C_2(CO_2C_6H_{11})_2$. Ausbeute 140 mg (12%). Zers.-P. 151°C.

$C_{54}H_{54}Mn_2O_{16}S_2$ (1133,0)

Ber. C 57,25 H 4,80 Mn 9,70 S 5,66

Gef. C 57,14 H 4,93 Mn 9,65 S 5,78

Molmasse 1132 (MS, Felddesorption, 8 kV)

4.2. E-Bis[2,2,2,2-tetracarbonyl-3,4-bis(cyclohexoxycarbonyl)-1λ^3-thia-2-manganacyclobuten-1-yl]di-4-fluorphenylethen. Einwaage 668 mg (1,0 mmol) E-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ ($R^1 = C_6H_4F\text{-}4$ und 1112 mg (4,0 mmol) $C_2(CO_2C_6H_{11})$. Ausbeute 161 mg (14%). Zers.-P. 145°C.

$C_{54}H_{52}F_2Mn_2O_{16}S_2$ (1169,0)

Ber. C 55,48 H 4,48 F 3,35 Mn 9,40 S 5,49

Gef. C 56,09 H 4,65 F 3,58 Mn 9,20 S 6,11

Molmasse 1169 (MS, Felddesorption, 8 kV)

4.3. E-Bis[2,2,2,2-tetracarbonyl-3,4-bis(cyclohexoxycarbonyl)-1λ^3-thia-2-manganacyclobuten-1-yl]di-4-chlorpenylethen. Einwaage 351 mg (0,5 mmol) E-[$(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ ($R^1 = C_6H_4Cl$-4) und 556 mg (2,0 mmol) $C_2(CO_2C_6H_{11})_2$. Ausbeute 45 mg (8%). Zers.-P. 150°C.

$C_{54}H_{52}Cl_2Mn_2O_{16}S_2$ (1201,9)

Ber. C 53,96 H 4,36 Cl 6,00 Mn 9,14 S 5,33

Gef. C 53,93 H 3,99 Cl 5,56 Mn 8,89 S 4,54

Molmasse 1200 (MS, Felddesorption 8 kV; bez. auf ^{35}Cl)

4.4. E-Bis[2,2,2,2-tetracarbonyl-3,4-bis(n-butoxycarbonyl)-1λ^3-thia-2-manganacyclobuten-1-yl]diphenylethen. Einwaage 632 mg (1,0 mmol) E-[$(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ ($R^1 = C_6H_5$) und 905 mg (4,0 mmol) $C_2(CO_2C_4H_9\text{-}n)_2$. Gelbes Öl. IR ($CCl_4$): 2088 m, 2033 m-st, 2013 sst, 1972 st [ν(C≡O)]; 1723 s-m, cm^{-1} [ν(>C=O)].

4.5. E-Bis[2,2,2,2-tetracarbonyl-3,4-bis(n-butoxycarbonyl)-1λ^3-thia-2-manganacyclobuten-1-yl]di-4-fluorphenylethen. Einwaage 668 mg (1,0 mmol) E-[$(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ ($R^1 = C_6H_4F$-4) und 905 mg (4,0 mmol) $C_2(CO_2C_4H_9\text{-}n)_2$. Gelbes Öl. IR ($CCl_4$): 2089 m, 2018 sst, 1974 st-sst [ν(C≡O)]; 1719 s-m, cm^{-1} [ν(>C=O)].

4.6. E-Bis[2,2,2,2-tetracarbonyl-3,4-bis(isopropoxycarbonyl)-1λ^3-thia-2-manganacyclobuten-1-yl]diphenylethen. Einwaage 632 mg 1,0 mmol E-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ ($R^1 = C_6H_5$) und 793 mg (4,0 mmol) $C_2[CO_2CH(CH_3)_2]_2$. Ausbeute 36 mg (4%). Zers.-P. 135°C.

$C_{42}H_{38}Mn_2O_{16}S_2$ (972,6)

Ber. C 51,87 H 3,91 Mn 11,30 S 6,59

Gef. C 50,79 H 4,27 Mn 11,57 S 7,00

Molmasse 973 (MS, Felddesorption, 8 kV)

4.7. E-Bis[2,2,2,2-tetracarbonyl-3,4-bis(isopropoxycarbonyl)-1λ^3-thia-2-manganacyclobuten-1-yl]di-4-fluorphenylethen. Einwaage 668 mg (1,0 mmol) E-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ ($R^1 = C_6H_4F\text{-}4$) und 793 mg (4,0 mmol) $C_2[CO_2CH(CH_3)_2]_2$. Ausbeute 38 mg (4%). Zers.-P. 133°C.

$C_{42}H_{36}F_2Mn_2O_{16}S_2$ (1008,7)

Ber. C 50,01 H 3,60 F 3,77 Mn 10,89 S 6,36

Gef. C 50,76 H 4,66 F 4,17 Mn 10,78 S 6,33

4.8. E-Bis[2,2,2,2-tetracarbonyl-3,4-bis(ethoxycarbonyl)-1λ^3-thia-2-manganacyclobuten-1-yl]di-4-fluorphenylethen. Einwaage 668 mg (1,0 mmol) E-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ ($R^1 = C_6H_4F\text{-}4$) und 681 mg (4,0 mmol) $C_2(CO_2C_2H_5)_2$. Ausbeute 21 mg (2%). Zers.-P. 125°C.

$C_{38}H_{28}F_2Mn_2O_{16}S_2$ (952,6)

Ber. C 47,91 H 2,96 F 3,99 Mn 11,53 S 6,37

Gef. C 47,68 H 3,07 F 4,36 Mn 10,98 S 7,40

Molmasse 953 (MS, Felddesorption, 8 kV)

4.9. E-Bis[2,2,2,2-tetracarbonyl-3,4-bis(methoxycarbonyl)-1λ^3-thia-2-manganacyclobuten-1-yl]di-4-fluorphenylethen. Einwaage 668 mg (1,0 mmol) E-[$(OC)_5MnS]_2(\mu$-CR^1=CR^1) (R^1 = C_6H_4F-4) und 568,3 mg (4,0 mmol) $C_2(CO_2CH_3)_2$. Gelbes Öl.

5. Kristallstrukturen von $R^1_2[\eta^2$-$C(\mu_2$-S)=$C(\mu_2$=S)]$Mn_2(CO)_6$, E-$[(OC)_5MnS]_2(\mu$-CR^1=CR^1) und E-$[CR^2CR^2(OC)_4MnS]_2(\mu$-$CR^1$=$CR^1$) ($R^1$ = C_6H_5 bzw. C_6H_4F-4; R^2 = $CO_2C_6H_{11}$)*)

$(C_6H_5)_2[\eta^2$-$C(\mu_2$-S)=$C(\mu_2$-S)]$Mn_2(CO)_6$ kristallisiert aus n-Hexan in Form tafelförmiger Einkristalle, von denen einer mit den ungefähren Abmessungen 0.2 x 0.2 x 0.4 mm^3 für alle röntgenographischen Untersuchungen ausgewählt wurde. Aus Buerger-Präzessionsaufnahmen leitet sich die monokline Raumgruppe $P2_1/a$ ab. Die gemessenen Gitterkonstanten wurden auf dem automatischen Einkristallfraktometer CAD 4[101] anhand von 25 genau zentrierten Reflexen hoher Beugungswinkel verfeinert (vgl. Tab. 9). Zur Strukturbestimmung wurden im Beugungswinkelbereich von θ = 3-60° mit Cu-K_α-Strahlung und ω/θ-Scan 6682 Reflexe registriert, wobei nach Mittelung 2696 Reflexe mit $I \geq 1\sigma(I)$ verblieben. Die Lösung der Struktur gelang mit direkten Methoden[102]. Eine Verfeinerung des Strukturmodells mit isotropen Temperaturfaktoren

---

*)Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50499, des Autors und des Zeitschriftenzitats[53] angefordert werden.

führte auf einen Gütefaktor von 0.122, unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter verbesserte sich der R-Wert auf 0.069. Bei der Einbeziehung der berechneten H-Atompositionen in die Strukturfaktorberechnung ergab sich schließlich der endgültige R-Wert von 0.066.

E-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ ($R^1 = C_6H_4F$-4) bildet unter 500 bar CO-Druck nadelförmige Einkristalle in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (aus Buerger-Präzessionsaufnahmen). Die verfeinerten Gitterkonstanten finden sich in Tab. 9. Im Beugungswinkelbereich von $\vartheta = 3\text{-}22^o$ wurden mit monochromatischer Mo-K_α-Strahlung und ω/ϑ-Scan 1455 Intensitäten registriert, von denen 1034 symmetrieunabhängige Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$ für die weiteren Rechnungen verwendet wurden. Aus einer Patterson-Synthese[103] wurden die Lagen der Mn- und S-Atome abgeleitet, nachfolgende Differenzfouriersynthesen zeigten die Positionen der noch fehlenden Atome. Eine Verfeinerung der Lagen aller Atome (außer H) mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren führte auf einen R-Wert von 0.088, bei Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter verbesserte sich dieser auf 0.032. Dabei war eine ungewöhnliche hohe Vibration des C6 senkrecht zur S-C6-Achse zu beobachten. Über diesen Effekt berichten auch Bercaw et al.[66]. Bei der endgültigen Verfeinerung (C6 mit isotropen Temperaturfaktor) konvergierte der R-Wert zu 0.049.

Für die Untersuchungen wurden aus n-Hexan/CCl_4 = 4/1 erhaltene Kristalle von E-$[\overline{CR^2CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ ($R^1 = C_6H_4F$-4, $R^2 = CO_2C_6H_{11}$) mit den Abmessungen 0.3 x 0.2 x 0.3 mm^3 verwendet. Die trikline Kristallklasse resultierte aus Buerger-Präzessionsaufnahmen. Die Gitterkonstanten wurden wiederum auf dem Dif-

fraktometer CAD 4 verfeinert (vgl. Tab. 9). Die Intensitäten wurden mit ω/θ-Scan und Mo-K_α-Strahlung im Beugungswinkelbereich von θ = 3-23° gemessen. Von 6320 registrierten Reflexen verblieben nach Mittelung 3620 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$. Rür die Strukturbestimmung wurde zunächst die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ angenommen, die sich im Verlauf der Rechnung bestätigte. Die Struktur wurde mit Multan[104] gelöst. Eine Verfeinerung aller Atomlagen mit isotropen Temperaturfaktoren führte auf einen R-Wert von 0.129. Die Verwendung von anisotropen Temperaturfaktoren verbesserte den R-Wert bei der Verfeinerung auf 0.071. Bei der Einführung der berechneten H-Atompositionen in die Strukturfaktorrechnung ergab sich der endgültige R-Wert von 0.069. Die Ortskoordinaten und Temperaturparameter der Verbindungen I-III finden sich in Tab. 10 und 11.

Tab. 9. Strukturdaten von $(C_6H_5)_2[\eta^2\text{-}C(\mu\text{-}S)=C(\mu\text{-}S)]Mn_2(CO)_6$ (I), $\underline{E}\text{-}[(CO)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ (II) und $\underline{E}\text{-}[\overline{CR^2CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ (III) ($R^1 = C_6H_4F\text{-}4$, $R^2 = CO_2C_6H_{11}$)

		I	II	III
Formel		$C_{20}H_{10}Mn_2O_6S_2$	$C_{24}H_8F_2Mn_2O_{10}S_2$	$C_{54}H_{52}F_2Mn_2O_{16}S_2$
Molmasse		520.3	668.3	1169.0
Kristallklasse		monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe		$P2_1/a$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten				
	$\underline{a}$ =	1812.4(3) pm	1072.2(3) pm	1112.4(2) pm
	$\underline{b}$ =	1006.4(3) pm	1175.7(2) pm	1131.6(3) pm
	$\underline{c}$ =	1196.5(3) pm	1123.6(3) pm	1227.4(2) pm
	$\underline{\alpha}$ =	90.00	90.00	88.48(2)°
	$\underline{\beta}$ =	107.47(4)°	111.16(3)°	66.69(2)°
	$\underline{\gamma}$ =	90.00	90.00	80.31(2)°
	$\underline{Z}$ =	4	4	1
Zellvolumen	$\underline{V}$ =	2081.7 $10^6 \cdot pm^3$	1321.0 $10^6 \cdot pm^3$	1397.0 $10^6 \cdot pm^3$
Dichte	$\underline{d}_{ber.}$ =	1.600 g/cm^3	1.680 g/cm^3	1.346 g/cm^3

Tab. 10. Ortskoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren der Atome von $(C_6H_5)_2[\eta^2\text{-}C(\mu\text{-}S)\text{=}C(\mu\text{-}S)]Mn_2(CO)_6$ (I) (Standardabweichungen in Klammern). Die isotropen Temperaturparameter der anisotrop verfeinerten Atome entsprechen der Formel 4/3 $[B_{11}a^2 + B_{22}b^2 + B_{33}c^2 + B_{12}ac(\cos\gamma) + B_{13}ac(\cos\beta) B_{23}bc(\cos\alpha)]$. Zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 10

Atom	X	Y	Z	B	Atom	X	Y	Z	B
Mn1	0.2061(1)	0.2787(1)	0.8473(1)	2.39	C6	0.3544(5)	0.3585(9)	0.9964(7)	3.2
Mn2	0.3608(1)	0.2956(1)	0.8572(1)	1.98	C7	0.3234(4)	0.1401(8)	0.7250(6)	2.0
S1	0.2812(1)	0.1058(2)	0.8361(2)	2.45	C8	0.3089(4)	0.2614(6)	0.6667(5)	1.9
S2	0.2499(1)	0.3754(2)	0.7124(2)	2.39	C9	0.3711(4)	0.0312(7)	0.6960(6)	2.3
O1	0.1384(4)	0.5369(6)	0.8814(5)	4.3	C10	0.3412(6)	-0.0961(8)	0.6819(10)	5.2
O2	0.1928(4)	0.1880(8)	1.0747(6)	5.9	C11	0.3819(7)	-0.1944(10)	0.6440(14)	8.7
O3	0.0551(4)	0.1678(7)	0.7218(79	5.5	C12	0.4512(6)	-0.1678(11)	0.6246(12)	7.2
O4	0.4588(4)	0.5251(7)	0.8464(6)	5.6	C13	0.4817(5)	-0.0450(10)	0.6440(8)	4.3
O5	0.5049(4)	0.1554(8)	0.9768(6)	5.6	C14	0.4415(4)	0.0570(8)	0.6762(7)	3.2
O6	0.3564(4)	0.4010(8)	1.0834(5)	5.7	C15	0.3331(4)	0.2980(7)	0.5647(6)	2.1
C1	0.1650(5)	0.4379(9)	0.8691(6)	3.1	C16	0.3644(5)	0.4222(8)	0.5558(7)	3.6
C2	0.1990(5)	0.2220(9)	0.9880(8)	3.6	C17	0.3851(6)	0.4578(10)	0.4575(7)	4.6
C3	0.1133(5)	0.2138(9)	0.7705(7)	4.4	C18	0.3733(5)	0.3701(11)	0.3668(8)	4.8
C4	0.4210(5)	0.4372(9)	0.8452(7)	3.2	C19	0.3423(5)	0.2474(10)	0.3733(7)	4.0
C5	0.4490(5)	0.2061(9)	0.9301(7)	3.2	C20	0.3208(5)	0.2110(8)	0.4718(6)	3.1

Tab. 11. Ortskoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren der Atome von E-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ (II) und E-$[CR^2CR^2(OC)_4MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ (III) ($R^1 = C_6H_4F\text{-}4$, $R^2 = CO_2C_6H_{11}$) (Standardabweichungen in Klammern). Die isotropen Temperaturparameter der anisotrop verfeinerten Atome entsprechen der Formel 4/3 $[B_{11}a^2 + B_{22}b^2 + B_{33}c^2 + B_{12}ab(\cos\gamma) + B_{13}ac(\cos\beta) + B_{23}bc(\cos\alpha)]$. Zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 11

Atom	X	Y	Z	B	Atom	X	Y	Z	B
Verbindung II									
Mn	0.2417(1)	0.13272(9)	0.1095(1)	3.36(2)	C3	0.3638(7)	0.1218(7)	0.2780(7)	4.1(2)
S	0.4361(2)	0.1641(2)	0.0548(2)	3.86(4)	C4	0.2407(8)	0.2904(7)	0.1267(7)	4.6(2)
F	0.8601(6)	-0.0846(6)	0.5434(5)	8.5(2)	C5	0.0954(7)	0.1165(7)	0.1513(7)	4.5(2)
O1	0.0855(7)	0.1579(6)	-0.1704(5)	7.0(2)	C6	0.499(1)	0.033(1)	0.031(1)	9.9(4)*
O2	0.2573(6)	-0.1188(5)	0.0786(5)	5.4(1)	C11	0.6151(8)	-0.025(1)	0.1767(7)	6.4(3)
O3	0.4380(6)	0.1166(6)	0.3786(5)	6.1(2)	C12	0.7103(8)	0.0570(9)	0.2396(8)	6.0(2)
O4	0.2386(7)	0.3852(5)	0.1387(5)	7.1(2)	C13	0.7955(8)	0.0377(9)	0.3652(8)	5.5(2)
O5	0.0008(5)	0.1062(6)	0.1759(5)	6.7(2)	C14	0.7778(8)	-0.0639(8)	0.4201(7)	5.4(2)
C1	0.1450(8)	0.1479(7)	-0.0651(7)	4.6(2)	C15	0.6839(8)	-0.1459(8)	0.3632(7)	5.3(2)
C2	0.2530(7)	-0.0238(7)	0.0906(6)	3.8(2)	C16	0.6005(8)	-0.1260(9)	0.2355(7)	6.1(2)

*wurde nur isotrop verfeinert, wobei B als $\exp(-B \cdot \sin^2\theta/\lambda^2)$ definiert ist

Verbindung III

Mn	0.3017(2)	0.2019(2)	0.4475(2)	1.8(1)	C9	0.435(1)	0.1693(10)	0.1722(10)	2.0(9)
S	0.2043(3)	0.4073(2)	0.4307(2)	1.7(2)	C11	-0.044(1)	0.3586(9)	0.4476(9)	1.6(9)
F	-0.24558(7)	0.1128(7)	0.3894(8)	4.0(6)	C12	-0.122(1)	0.2987(10)	0.5435(11)	2.2(9)
O1	0.5246(8)	0.3102(10)	0.4517(9)	3.9(9)	C13	-0.194(1)	0.2145(10)	0.5236(12)	2.6(10)
O2	0.4771(9)	-0.0324(8)	0.3858(8)	3.3(9)	C14	-0.180(1)	0.1951(11)	0.4096(12)	2.9(10)
O3	0.1929(11)	0.1720(10)	0.7086(8)	4.1(9)	C15	-0.180(1)	0.2556(11)	0.3140(11)	2.5(10)
O4	0.1113(8)	0.0685(7)	0.4080(8)	3.4(8)	C16	-0.036(1)	0.3385(11)	0.3338(11)	2.3(10)
O5	0.1068(9)	0.5282(7)	0.2058(7)	2.8(8)	C21	0.315(1)	0.4414(12)	-0.0223(11)	2.8(10)
O6	0.3270(8)	0.3768(8)	0.0797(7)	2.6(8)	C22	0.204(2)	0.4015(15)	-0.0461(14)	3.8(10)
O7	0.5567(7)	0.1955(7)	0.1235(7)	2.2(7)	C23	0.194(2)	0.4675(18)	-0.1551(16)	4.8(10)
O8	0.4029(9)	0.0863(9)	0.1389(8)	3.2(9)	C24	0.326(2)	0.4379(16)	-0.2621(14)	4.5(10)
C1	0.441(1)	0.2690(11)	0.4495(11)	2.5(9)	C25	0.441(2)	0.4716(17)	-0.2360(16)	5.0(10)
C2	0.409(1)	0.0588(11)	0.4119(11)	2.5(10)	C26	0.448(1)	0.4023(14)	-0.1255(13)	3.8(10)
C3	0.234(1)	0.1859(11)	0.6071(11)	2.5(10)	C31	0.654(1)	0.1202(10)	0.0197(10)	1.9(10)
C4	0.175(1)	0.1270(10)	0.4276(10)	2.1(10)	C32	0.746(1)	0.2073(13)	-0.0583(12)	2.8(10)
C5	0.349(1)	0.2456(9)	0.2776(9)	1.7(9)	C33	0.854(1)	0.1373(14)	-0.1676(13)	3.0(10)
C6	0.028(1)	0.4474(9)	0.4716(8)	1.5(9)	C34	0.934(1)	0.0327(13)	-0.1300(12)	2.8(10)
C7	0.268(1)	0.3511(10)	0.2799(9)	1.7(9)	C35	0.843(1)	-0.0513(13)	-0.0506(12)	3.0(10)
C8	0.262(1)	0.4291(10)	0.1878(10)	1.9(10)	C36	0.731(1)	0.0191(12)	0.0609(12)	2.9(10)

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) W. REPPE, O. SCHLICHTING, K. KLAGES und T. TOEPEL, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948).

2) H. BÖNNEMANN, Angew. Chem. 90, 517 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17, 505 (1978).

3) Y. WAKATSUKI und H. YAMAZAKI, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 280; Synthesis 1976, 26; J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1978, 1278.

4) M. YOSHIFUJI, K. ANDO, K. SHIBAYAMA, N. INAMOTO, K. HIROTSU und T. HIGUCHI, Angew. Chem. 95, 416 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. im Erscheinen.

5) B. CETINKAYA, P. B. HITCHCOCK, M. F. LAPPERT, A. J. THORNE und H. GOLDWHITE, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1982, 691.

6) S. NAKAYAMA, M. YOSHIFUJI, R. OKAZAKI und N. INAMOTO, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1973, 2069.

7) S. NAKAYAMA, M. YOSHIFUJI, R. OKAZAKI und N. INAMOTO, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 546 (1975); 48, 3733 (1975); 49, 1173 (1976).

8) E. LINDNER, A. RAU und S. HOEHNE, Angew. Chem. 93, 821 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 20, 787 (1981); Chem. Ber. 114, 3281 (1981).

9) E. LINDNER, A. RAU und S. HOEHNE, Angew. Chem. 91, 568 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18, 534 (1979); J. Organomet. Chem. 218, 41 (1981); Angew. Chem. 93, 822 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 20, 788 (1981).

10) E. LINDNER, C.-P. KRIEG, S. HOEHNE und A. RAU, Z. Naturforsch. 36b, 1487 (1981).

11) L. PAULING, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1968.

12) E. LINDNER, F. BOUACHIR und W. HILLER, J. Organomet. Chem. 210, C37 (1981).

13) E. LINDNER und H. DREHER, J. Organomet. Chem. 105, 85 (1976).

14) E. LINDNER und B. SCHILLING, Chem. Ber. 110, 3889 (1977).

15) D. H. M. W. THEWISSEN, J. Organomet. Chem. 192, 115 (1980).

16) H. P. M. M. AMBROSIUS, J. H. NOORDIK und G. J. A. ARIAANS, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1980, 832.

17) W. A. HERRMANN, Angew. Chem. 94, 118 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 21, 117 (1982).

18) C. MASTERS, Adv. Organomet. Chem. 17, 61 (1979).

19) C. W. BIRD, Chem. Rev. 62, 283 (1962).

20) G. W. PARSHALL, Homogeneous Catalysis, Wiley Interscience, New York 1980.

21) A. J. CLARK und J. F. HARROD, Adv. Organomet. Chem. 6, 119 (1968).

22) D. T. THOMPSON und R. WHYMAN, Transition Metals in Homogeneous Catalysis, S. 147, Marcel Dekker Inc., New. York 1971.

23) O. ROELEN, Angew. Chem. 60, 62 (1948).

24) K. ZIEGLER, Angew. Chem. 76, 545 (1964).

25) G. NATTA, Angew. Chem. 76, 553 (1964).

26) F. R. HARTLEY, Chem. Rev. 69, 799 (1969).

27) E. O. FISCHER, Adv. Organomet. Chem. 14, 1 (1976).

28) R. A. HOLTON, J. Am. Chem. Soc. 99, 8083 (1977).

29) F. CALDERAZZO, Angew. Chem. 89, 305 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 299 (1977).

30) J. X. DERMOTT, M. E. WILSON und G. M. WHITESIDES, J. Am. Chem. Soc. 98, 6529 (1976).

31) R. J. McKINNEY, T. H. TULIP, D. L. THORN, T. S. COOLBAUGH und F. N. TEBBE, J. Am. Chem. Soc. 103, 5584 (1981).

32) D. L. WATSON, J. Am. Chem. Soc. 104, 337 (1982).

33) C. P. CASEY und R. L. ANDERSON, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 985.

34) W. A. HERMANN und J. PLANK, Angew. Chem. 90, 555 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17, 525 (1978).

35) P. T. WOLCZANSKI und J. E. BERCAW, Acc. Chem. Res. 103, 121 (1980).

36) K. C. OTT und R. H. GRUBBS, J. Am. Chem. Soc. 103, 5922 (1981).

37) J. H. WENGROVIUS, J. SANCHO und R. R. SCHROCK, J. Am. Chem. Soc. 103, 3932 (1981).

38) S. J. McLAIN, J. SANCHO und R. R. SCHROCK, J. Am. Chem. Soc. 101, 5451 (1979).

39) A. R. FRAZER, B. H. BIRD, S. A. BEZMAN, J. R. SHAPLEY, R. WHITE und J. A. OSBORN, J. Am. Chem. Soc. 95, 597 (1973).

40) D. R. McALISTER, J. E. BERCAW und R. G. BERGMAN, J. Am. Chem. Soc. 99, 1666 (1977).

41) F. A. COTTON und W. T. HALL, J. Am. Chem. Soc. 101, 5094 (1979).

42) C. M. GIANDOMENICO, C. T. LAM und S. J. LIPPARD, J. Am. Chem. Soc. 104, 1263 (1982).

43) D. H. BERRY, J. E. BERCAW, A. J. JIRCITANO und K. B. MERTES, J. Am. Chem. Soc. 104, 4712 (1982).

44) R. HOFFMANN, C. N. WILKER, S. J. LIPPARD, J. L. TEMPLETON und D. C. BROWER, J. Am. Chem. Soc. 105, 146 (1983).

45) E. O. FISCHER, D. WITTMANN, D. HIMMELREICH und D. NEUGEBAUER, Angew. Chem. 94, 451 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 21, 444 (1982).

46) M. G. MASON, P. N. SWEPSTON und J. A. IBERS, Inorg. Chem. 22, 411 (1983).

47) P. V. YANIFF, Coord. Chem. Rev. 23, 183 (1977).

48) I. S. BUTLER, Acc. Chem. Res. 10, 359 (1977).

49) H. LE BOZEC, A. GORGUES, P. H. DIXNEUF, J. Am. Chem. Soc. 100, 3946 (1978); J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1978, 573.

50) P. V. BROADHURST, B. F. G. JOHNSON, J. LEWIS und P. R. J. RAITHBY, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1982, 140.

51) J. J. MAJ, A. D. RAE und L. F. DAHL, J. Am. Chem. Soc. 104, 4278 (1982).

52) E. LINDNER, I. P. BUTZ, W. HILLER, R. FAWZI und S. HOEHNE, Angew. Chem., im Erscheinen; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., im Erscheinen; Angew. Chem. Suppl., im Erscheinen.

53) E. LINDNER, I. P. BUTZ, S. HOEHNE, W. HILLER und R. FAWZI, J. Organomet. Chem., im Erscheinen.

54) H. ALPER und H.-N. PAIK, J. Organomet. Chem. 121, 225 (1976).

55) R. G. W. GINGERICH und R. J. ANGELICI, J. Organomet. Chem. 132, 377 (1977).

56) W. WALTER, H.-W. LÜKE und G. ADIWIDJAJA, J. Organomet. Chem. 140, 11 (1977).

57) B. A. KARCHER und R. A. JACOBSON, J. Organomet. Chem. 132, 387 (1977).

58) H. ALPER und H. N. PAIK, J. Organomet. Chem. 155, 47 (1978).

59) G. DETTLAF, U. BEHRENS und E. WEISS, J. Organomet. Chem. 152, (1978).

60) H. ALPER und A. S. K. CHAN, J. Am. Chem. Soc. 95, 4905 (1973).

61) H. ALPER und W. G. ROOT, J. Am. Chem. Soc. 97, 4251 (1975).

62) A. OHNO, K. NAKAMURA, Y. SHIZUME und S. OKA, Bull. Chem. Soc. Jpn. 50, 1003 (1977).

63) P. PEAK und J. W. WORLEY, J. Am. Chem. Soc. 94, 597 (1972).

64) G. A. OLAH, G. K. S. PRAKASH, T. NAKAJIMA, Angew. Chem. 92, 838 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 812 (1980).

65) R. B. KING und C. A. EGGERS, Inorg. Chem. 7, 1214 (1968).

66) J. M. MANRIQUEZ, D. R. McALISTER, R. D. SANNER und J. E. BERCAW, J. Am. Chem. Soc. 100, 2716 (1978).

67) M. M. AHMAD und A. E. UNDERHILL, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1983, 165.

68) J. S. MILLER und J. E. EPSTEIN, Progr. Inorg. Chem. 20, 1 (1976).

69) W. R. MASON und H. B. GRAY, J. Am. Chem. Soc. 90, 5721 (1968).

70) J. A. McCLEVERTY, Progr. Inorg. Chem. 10, 49 (1968).

71) G. N. SCHRAUZER, Trans. Met. Chem. 4, 299 (1968).

72) R. P. BURNS und C. A. McAULIFFE, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 22, 303 (1979).

73) H. B. GRAY, R. WILLIAMS, I. BERNALAND und E. BILLIG, J. Am. Chem. Soc. 84, 4756 (1962).

74) R. B. KING, Inorg. Chem. 2, 641 (1963).

75) J. A. McCLEVERTY, J. LOCKE, E. J. WHARTON und C. J. WINSCOM J. Am. Chem. Soc. 89, 6082 (1967).

76) E. UNDERHILL und M. M. AHMAD, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1981, 67.

77) K. EDGAR, B. F. G. JOHNSON, J. LEWIS, I. G. WILLIAMS und J. M. WILSON, J. Chem. Soc. A 1967, 379.

78) H. VAHRENKAMP und E. KELLER, Chem. Ber. 112, 1991 (1979).

79) H. VAHRENKAMP, Angew. Chem. 87, 363 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 322 (1975).

80) V. KÜLLMER, E. RÖTTINGER und H. VAHRENKAMP, Z. Naturforsch. 34b, 224 (1979).

81) E. BREITMAIER und W. VOELTER, ^{13}C-NMR-Spectroscopy, 2. Aufl., S. 183, Verlag Chemie, Weinheim, New York 1978.

82) P. V. PETROVSKII, V. N. SETKINA, S. P. DOLGOVA und D. N. KURSANOV, J. Organomet. Chem. 221, 177 (1981).

83) F. Y. PETILLON, F. Le FLOCH-PERENNOU, J. E. GUERCHAIS und D. W. A. SHARP, J. Organomet. Chem. 173, 89 (1979).

84) F. W. EINSTEIN, E. ENWALL, N. FILITCROFT und J. M. LEACH, J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 885 (1972).

85) R. L. BENNETT, M. I. BRUCE, I, MATSUDA, R. J. DOEDENS, R. G. LITTLE und J. T. VEAL, J. Organomet. Chem. 67, C72 (1974).

86) A. MÜLLER, W.-O. NOLTE und B. KREBS, Angew. Chem. 90, 286 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17, 279 (1978).

87) E. LINDNER, A. RAU und S. HOEHNE, Chem. Ber. 114, 3288 (1981).

88) H. VAHRENKAMP, Chem. Ber. 105, 1486 (1972).

89) L. F. DAHL und R. E. RUNDLE, Acta Crystallogr. 16, 419 (1963).

90) S. J. La PLACA, W. C. HAMILTON, J. A. IBERS und A. DAVISON, Inorg. Chem. 8, 1928 (1969).

91) H. E. PODALL, J. H. DUMM und H. SHAPIRO, J. Am. Chem. Soc. 82, 1325 (1966).

92) W. HIEBER und G. FUCHS, Z. Anorg. Allg. Chem. 248, 256 (1941).

93) W. HIEBER und G. WAGNER, Liebigs Ann. Chem. 618 24 (1958).

94) J. HOUBEN, Chem. Ber. 39, 3219 (1906).

95) H. VIOLA und R. MAYER, Z. Chem. 15, 348 (1975).

96) W. L. WALTON und R. B. HUGHES, J. Am. Chem. Soc. 79, 3985 (1957).

97) W. SCHÖNIGER, Microchim. Acta 1955, 123; 1956, 869.

98) E. WAGNER, Microchim. Acta 1957, 19.

99) G. BRUNISHOLZ und J. MICHOT, Helv. Chim. Acta 37, 598 (1954).

100) A. DIRSCHEL und F. ERNE, Microchim. Acta 1962, 866.

101) Automatisches Einkristalldifraktometer CAD 4 der Fa. Enraf Nonius, Delft, Holland.

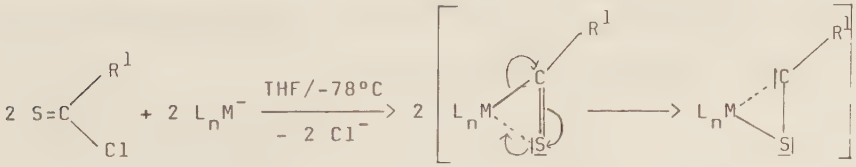
102) Programmsystem SHEL-76 von G. Sheldrick, Universität Cambridge 1976, Rechenanlage TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen.

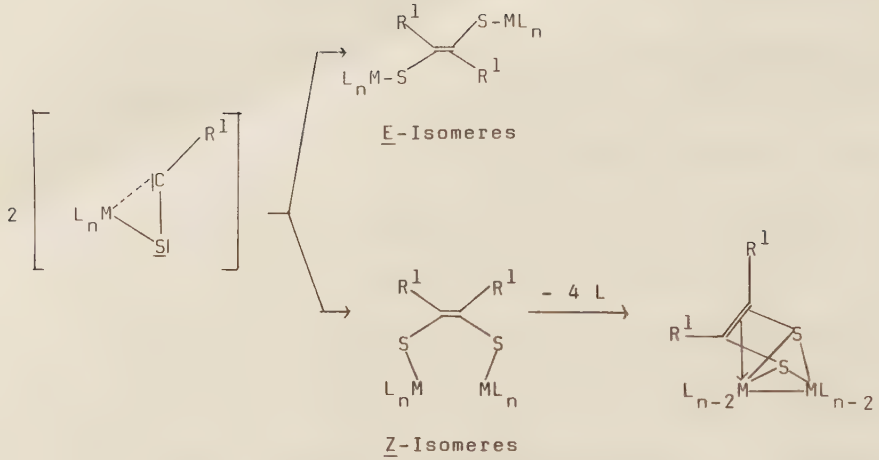
103) Structure Determination Package (SDP) von B. A. Frenz & Associates, Inc., College Station, Texas 77840, USA und Enraf Nonius, Delft,Holland.

104) Multan 76, P. Main et al., Department of Physics, University of York, York, England.

Z U S A M M E N F A S S U N G

Infolge der unterschiedlichen Kovalenzradien von Kohlenstoff und Schwefel unterliegt die C=S-Gruppe, im Gegensatz zum P=S-System keiner heteroanalogen Cyclotrimerisierung. Vielmehr wird eine metallzentrierte C-C-Verknüpfung durch reduktive Dimerisierung von Thioaroylgruppen bevorzugt, welche beim Aufbau wichtiger organischer Zwischen- und Endprodukte eine wesentliche Rolle spielt. Bei der Einwirkung der Thioaroylchloride $S{=}C(R^1)Cl$ (R^1 = C_6H_5, C_6H_4F-4, C_6H_4Cl-4, $C_6H_4CH_3$-4) auf $[Mn(CO)_5]^-$ bei -78°C greift in einem ersten Schritt die Lewis-Base $[Mn(CO)_5]^-$ nucleophil am Thioaroyl-Kohlenstoffatom an. Die intermediär entstehenden Thioacylverbindungen lagern sich zu Carbenoiden um, welche unter Bildung der cis-Dithiolen-Komplexe $R^1_2[\eta^2\text{-}C(\mu_2\text{-}S){=}C(\mu_2\text{-}S)]Mn_2(CO)_6$ bzw. der reaktiven E-Dithiolenverbindungen E-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ dimerisieren. Das gleichzeitige Auftreten der E-isomeren Spezies deutet darauf hin, daß die Entstehung der cis-isomeren Komplexe über die Z-Form verläuft. Wegen der stereochemisch günstigen Anordnung der Metallatome stabilisieren sich die Moleküle mit Z-Konfiguration leicht durch Koordination der freien Elektronenpaare des Schwefels unter CO-Austritt zu den cis-Dithiolen-Komplexen.

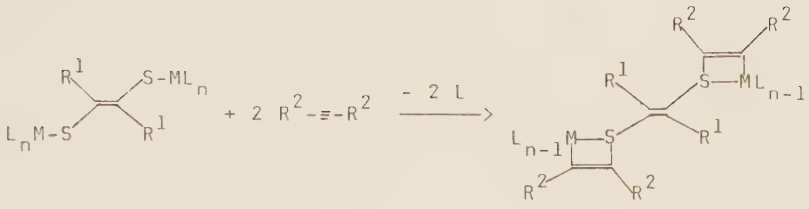




$L_nM = (CO)_5Mn$; $R^1 = C_6H_5$, $C_6H_4F\text{-}4$, $C_6H_4Cl\text{-}4$, $C_6H_4CH_3\text{-}4$

$R^1_2[\eta^2\text{-}C(\mu_2\text{-}S)=C(\mu_2\text{-}S)]Mn_2(CO)_6$ ($R_1 = C_6H_5$) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/a$. Im Molekül sind die beiden Metallatome, neben einer Metall-Metall-Bindung, über zwei Schwefelatome verbrückt, welche miteinander über eine $C(C_6H_5)=C(C_6H_5)$-Gruppierung verbunden sind.

In einer [2 + 2]-Cycloaddition lassen sich die in Lösung instabilen Spezies E-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1=CR^1)$ mit elektrophilen Alkinen abfangen, wobei man die thermisch und gegenüber Luftsauerstoff stabilen Verbindungen E-$[CR^2CR^2(OC)_4MnS]_2(\mu\text{-}CR^1=CR^1)$ mit trans-ständigen Thiamanganacyclobutenylresten isoliert.



L_nM = $(OC)_5Mn$; R^1 = C_6H_5, C_6H_4F-4, C_6H_4Cl-4; R^2 = $CO_2C_6H_{11}$ $CO_2CH(CH_3)_2$, $CO_2C_2H_5$, CO_2CH_3

Als wesentliche Strukturmerkmale von $\underline{E}$-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ und $\underline{E}$-$[\overline{CR^2CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ (R^1 = C_6H_4F-4; R^2 = $CO_2C_6H_{11}$) erkennt man die durch eine 1,2-Ethendiyl-Gruppe verknüpften, sterisch anspruchsvollen $(OC)_5MnS$-Einheiten bzw. Thiamanganacyclobutenylringe. Die verschiedenen Mn-S-Abstände treten im oberen Erwartungsbereich für entsprechende Mn-S-Bindungen auf. In $\underline{E}$-$[\overline{CR^2CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ sind sie infolge der durch die C=C-Bindung verursachten Spannung im Thiamanganacyclobutenylring auf 243 pm aufgeweitet. Die gegenüber $\underline{E}$-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ dennoch erhöhte Stabilität von $\underline{E}$-$[\overline{CR^2CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ läßt sich auf die koordinative Absättigung des Schwefels zurückführen.
$\underline{E}$-$[(OC)_5MnS]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ bzw. $\underline{E}$-$[\overline{CR^2CR^2(OC)_4MnS}]_2(\mu\text{-}CR^1{=}CR^1)$ kristallisieren monoklin bzw. triklin in den Raumgruppen $P2_1/n$ mit Z = 4 bzw. $P\bar{1}$ mit Z = 1.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer - W. Braun - M. Brendle- E. Breitmaier -

G. Gauglitz - F. Gönnenwein - G. Häfelinger - H. Hagenmaier -

M. Hanack - V. Hoffmann - S. Kemmler-Sack - H. Krüger -

D. Krug - U. Kunze - E. Lindner - I.-P. Lorenz - H. Mauser -

E. Müller - H. Oberhammer - D. Oelkrug - H. Pauschmann -

G. Pausewang - W. Pracht - A. Rieker - W. Rüdorff -

W. Rundel - F. F. Seelig - H. Stegmann - J. Strähle -

H. Suhr - W. Voelter - W. Zeil.

L E B E N S L A U F

Ingobert Paul Butz

geboren am 28. September 1952

in Ravensburg

Eltern: Johannes Butz, Kalkulator

Irmtraud Butz, geb. Fleischer

Schulbesuch

1959 - 1963	Volksschule Ravensburg
1963 - 1972	Neues Gymnasium Ravensburg
	Reifezeugnis vom 16.06.1972

Studium

ab WS 1972/73	Chemie-Studium an der Universität Tübingen
Sept. 1975	Diplom-Vorexamen
Juni 1979	Diplom-Hauptexamen
Okt. 1979 - Mai 1980	Diplomarbeit über das Thema: "Über das Redox-verhalten von Thiobenzoylchlorid/Natriumpenta-carbonylmanganat (-I)"
Juni 1980 - Juli 1983	Doktorarbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Lindner am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen